



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**DOĞAL ADSORBAN OLARAK TUF (DOĞANTARLA-AKSARAY) İLE
SULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emine ERDEM

TEZ DANIŞMANI

Doç. Dr. Levent ALTAŞ

AKSARAY, 2014



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**DOĞAL ADSORBAN OLARAK TÜF (DOĞANTARLA-AKSARAY)
İLE SULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emine ERDEM

TEZ DANIŞMANI

Doç. Dr. Levent ALTAŞ

AKSARAY, 2014

AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ONAY BELGESİ

Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 092301407 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi, "Emine ERDEM", ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "DOĞAL ADSORBAN OLARAK TUF (Doğantarla-AKSARAY) ile SULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİNİN İNCELENMESİ" başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	Doç. Dr. Levent ALTAŞ	
	Aksaray Üniversitesi	
Jüri Üyeleri :	Yrd. Doç. Dr. Bahattin GÜLLÜ	
	Aksaray Üniversitesi	
Jüri Üyeleri :	Yrd. Doç. Dr. Ahmet KILIÇ	
	Aksaray Üniversitesi	

Teslim Tarihi : 2014

Savunma Tarihi : 17 Temmuz 2014

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın amacı endüstriyel üretim süreçleri neticesinde ortaya çıkan ağır metal iyonlarının, sulu ortamdan Doğantarla tûfünün üzerinde adsorplanması suretiyle uzaklaştırılması incelenmesidir. Adsorpsiyon yöntemi ile sucul ortamlardan ağır metal gideriminde daha önce denenmemiş, Aksaray'ın Doğantarla bölgesinden toplanmış volkanik kökenli bir materyal olan tûf kullanılmıştır. Ağır metal gideriminin çok düşük derişimlere uygulanabilen bu materyel verdiği sonuçlar itibariyle doğal adsorban olarak literatürde dikkat çekeceğı düşünölmektedir. Bu materyal ile sucul ortamlardan Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonu ve adsorsopsiyona etki eden faktörler incelenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve tez çalışmalarım süresince her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Levent ALTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarımı gerçekleştirdiğim bana her türlü olanığı sağlayan Aksaray Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'na teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarımda kullandığım materyallerin toplanması için yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Murat KAVURMACI'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen tüm hocalarıma ve özellikle Arş. Gör. Alper ALVER ile Arş. Gör. İsmail ŞİMŞEK'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana hertürlü desteği veren ve hep yanımda olan sevgili aileme en derin teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa No
ÖNSÖZ.....	i
TEŞEKKÜR	ii
ÖZET.....	vi
ABSTRACT	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	2
2.1. Ağır Metaller.....	2
2.1.1. Bakır	4
2.1.2. Kurşun	5
2.1.3. Kadmiyum.....	6
2.1.4. Çinko.....	7
2.1.5. Nikel	7
2.2. Ağır Metal Giderim Yöntemleri	8
2.2.1. İyon Değiştirme	8
2.2.2. Kimyasal çöktürme.....	8
2.2.3. Membran filtrasyon.....	9
2.2.4. Emülsiyon sıvı membran ayırma	10
2.2.5. Biyosorbsiyon	10
2.2.6. Adsorpsiyon işlemi.....	11
2.3 Adsorpsiyon	12
2.3.1. Adsorpsiyon Teorisi.....	12
2.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	13
2.3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	14
2.3.1.3. Değişim Adsorpsiyonu	15
2.3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	15
2.3.2.1. Sıcaklık.....	15
2.3.2.2. pH	16
2.3.2.3. Adsorbanın Yüzey Alanı ve Miktarı	16
2.3.2.4. Adsorbanın Tanecik Boyutu	16

2.3.2.5. Adsorplanacak Maddenin (Adsorbat-Kirletici) Yapısı:	16
2.3.2.6. Çözünmüş Maddelerin Karışımı	17
2.3.2.7. Temas Süresi.....	17
2.3.3. Adsorpsiyon İzotermi	17
2.3.3.1. Langmuir İzoterm Modeli.....	18
2.3.3.2. Freundlich İzoterm Modeli	19
2.3.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi Modeli.....	20
2.3.3.4. Temkin İzotermi Modeli.....	21
2.3.3.5. Redlich-Peterson İzotermi Modeli.....	21
2.3.3.6. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi Modeli.....	22
2.3.4. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri	23
2.3.4.1. Yalancı 1. Dereceden Reaksiyon Kinetiği Modeli.....	23
2.3.4.2. Yalancı 2. Dereceden Reaksiyon Kinetiği Modeli.....	24
2.3.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli	24
2.3.5. Adsorsiyon Termodinamiği	24
3. MALZEME VE YÖNTEM	26
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Madde, Çözelti, Cihaz ve Malzemeler	26
3. 2. Deneysel Çalışmalar	27
3.2.1. Adsorbanın Hazırlanması	28
3.2.2. Karıştırma Süresi.....	28
3.3.3. Adsorban Madde Miktarı	29
3.3.4. Adsorban Madde Boyutu	29
3.3.5. pH Değişimi	29
3.3.6. Sıcaklık	29
3.3.7. Adsorban Karakterizasyonu	30
3.3.8. Doğantarla Tüfü ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
4.1. Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi.....	27
4.2. Adsorpsiyon Kinetiklerinin Hesaplanması	33
4.2.1. Partikülüçi Difüzyon Modeli	34
4.2.2. Sıfırıncı Derece Kinetik Modeli.....	36
4.2.3. Birinci Derece Kinetik Modeli.....	38
4.2.4. İkinci Derece Kinetik Modeli.....	40
4.2.5. Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli.....	42
4.2.6. Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli	44

4.3. İzoterm Çalışmaları	48
4.4. Adsorpsiyon İzotermlerinin Deneysel Verilere Uygulanması	49
4.4.1. Langmuir İzotermi	49
4.4.2. Freundlich İzotermi.....	51
4.4.3. Brunauer-Emmett-Teller İzotermi	53
4.4.4. Tempkin İzotermi	55
4.4.5. Redlich-Peterson İzotermi	57
4.4.6. Dubinin- Radushkevich İzotermi	59
4.5. Tane Boyutunun Adsorpsiyona Etkisi.....	64
4.6. Başlangıç pH'ı Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi.....	65
4.7. Termodinamik Çalışmaları	67
5. SONUÇLAR	77
KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ.....	82

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DOĞAL ADSORBAN OLARAK TÜF (Doğantarla-AKSARAY) ile SULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Emine ERDEM

T.C.

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Levent ALTAŞ

Bu çalışmada, doğal süreçler ve endüstriyel faaliyetler sonucu çevreye ulaşabilen ve biyolojik olarak bozunmaya uğramaması sebebiyle birikim yoluyla ekosistem ve insan sağlığı üzerinde zararlı etkileri olan ağır metallerin sucul ortamlardan giderim yöntemlerinden biri olan adsorbsiyon metodu ile giderimi incelenmiştir. Çalışmamızda dikkat çeken en önemli nokta; Aksaray ili Doğantarla bölgesinden toplanan tufün böyle bir amaç için ilk kez doğal adsorban olarak kullanılmasıdır. Sulardan ağır metal giderim yöntemlerinden; kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, membran teknolojileri, koagülasyon- flokülasyon, flotasyon ve elektrolizin yanında adsorpsiyon çok düşük konsantrasyonlarda uygulanabilirliği, kesikli ve sürekli proseslerde kullanılabilirliği, operasyon kolaylığı, az miktarda atık çamur üretimi, yenileme ve yeniden kullanım olanağına ve düşük sermaye maliyeti avantajlarına sahiptir.

Doğal adsorban olan Doğantarla Tuf'ünün adsorpsiyon özelliklerini belirlemek amacıyla 5 farklı metal (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+}) için kinetik ve izoterm çalışmalarının yanında adsorpsiyon işlemine etki eden parametlerde (temas süresi, sıcaklık, pH, adsorban miktarı ve adsorban tane boyutu) incelenmiştir. Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} için en uygun izoterm modeli Redlich-Peterson ve en uygun kinetik modeli yalancı ikinci derece olarak belirlenmiştir. Redlich-Peterson izoterminin β değeri, 1'e yaklaştığından Langmuir izoterm modeline uyum göstermiştir. Langmuir izoterminde elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ($Q_{\max}$); $\text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ iyonları için sırasına göre 18.31, 16.00, 13.77, 12.00 ve 8.12 (mg g^{-1}) olduğu bulunmuştur. Yalancı ikinci derece kinetik modeli Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonları için sırası ile hız sabiti (k_2) değerleri 0.0028, 0.0661, 0.0503, 0.0498 ve 0.0469 g/mg.dk olarak belirlenmiştir. Termodinamik çalışmalar neticesinde Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonları için sırasıyla ΔG° değeri -0.98, -2.85, -7.36, -7.23 ve -4.01 kJ/mol ve ΔH° değerleri ise 27.14, 27.14, 4.73, 6.89 ve 35.69 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔG° ve ΔH° değerlerine göre Doğantarla tufü üzerindeki adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olarak oluştuğu belirlenmiştir.

2014, 81 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, doğal materyal, tuf, ağır metal, izoterm, kinetik

ABSTRACT

Master of Science Thesis

THE INVESTIGATION OF REMOVAL OF HEAVY METALS IN WATER WITH USING DOĞANTARLA TUFF AS NATURAL ADSORBENT

Emine ERDEM

T.R.

Aksaray University, Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Levent ALTAŞ

The industrialization process cause to many heavy metal ions have been discharged into the environment as waste, which causes soil pollution and water pollution. The presence of heavy metal ions in water, even at very low levels, can cause damages to ecosystem and human life, because they are not biodegradable. With this reason, adsorption process for the removal of heavy metals was investigated in this study. The most noteworthy point of this study: tuff collected from the Doğantarla region, is used as a natural adsorban for such a purpose at the first time. Methods used to remove heavy metals from wastewater include reduction and precipitation, coagulation and flotation, adsorption, ion exchange, membrane technology, and electrolysis. Adsorption has the additional advantages of applicability at very low concentrations, suitability for using batch and continuous processes, ease of operation, little sludge generation, possibility of regeneration and reuse, and low capital cost.

The adsorption behaviour of Doğantarla tuff has been studied in order to determine its removal efficiency of heavy metals solutions that containing Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} respectively. Tests to determine both the rate of adsorption and the uptake at equilibrium were performed under batch conditions from single component solutions. The effect of pH, temperature, agitation time, size of adsorban and amount of adsorban on the extent of adsorption was investigated. The Redlich-Peterson isotherm and pseudo-second-order model best fitted the adsorption data of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} . The maximum adsorption capacities (Q_{max}) of Doğantarla tuff as obtained from Langmuir adsorption isotherm were found to be 8.12, 12.00, 13.77, 16.00 and 18.31 (mg g^{-1}) for the adsorption of metal ions in order of $\text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. The experimental results demonstrate that the above selective order of adsorption capacity is due to formation of stable chelating ring between the natural Doğantarla tuff and metal ions. The rate constant of pseudo-second-order model were found to be 0.0028, 0.0661, 0.0503, 0.0498 ve 0.0469 $\text{g mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$, respectively. ΔG° and ΔH° values were found to be -0.98, -2.85, -7.36, -7.23 and -4.01 kJ mole^{-1} , and 27.14, 27.14, 4.73, 6.89 and 35.69 kJ mole^{-1} , respectively. According to these values, the adsorption formed on the Dogantarla tuff was determined by physical adsorption.

2014, 81 Pages

Keywords: Adsorption, natural material, tuff, heavy metal, isotherm, kinetic.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Adsorban içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu...	13
Şekil 3.1. Deney düzeneğini görüntüsü.....	30
Şekil 4.1. Temas süresi değişimine göre Doğantarla tufünün Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonları adsorpsiyonu değişimi	32
Şekil 4.2. Doğantarla tufü üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için partiküli difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler.....	34
Şekil 4.3 Doğantarla tufü üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için partiküli difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler.....	35
Şekil 4.4. Doğantarla tufü üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için partiküli difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler.....	35
Şekil 4.5. Doğantarla tufü üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için partiküli difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler.....	35
Şekil 4.6. Doğantarla tufü üzerinde Zn^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için partiküli difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler.....	36
Şekil 4.7. Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 0. derece reaksiyon kinetiği grafiği	36
Şekil 4.8. Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 0. derece reaksiyon kinetiği grafiği	37
Şekil 4.9. Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 0. derece reaksiyon kinetiği grafiği.....	37
Şekil 4.10. Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 0. derece reaksiyon kinetiği grafiği.....	37
Şekil 4.11. Zn^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 0. derece reaksiyon kinetiği grafiği.....	38
Şekil 4.12. Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 1. derece reaksiyon kinetiği grafiği.....	38
Şekil 4.13. Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 1. derece reaksiyon kinetiği grafiği.....	39
Şekil 4.14. Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 1. derece reaksiyon kinetiği grafiği.....	39
Şekil 4.15. Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 1. derece reaksiyon kinetiği grafiği.....	39
Şekil 4.16. Zn^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 1. derece reaksiyon kinetiği grafiği.....	40
Şekil 4.17. Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 2. derece reaksiyon kinetiği grafiği.....	40
Şekil 4.18. Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 2. derece reaksiyon kinetiği grafiği.....	41
Şekil 4.19. Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 2. derece reaksiyon kinetiği grafiği.....	41
Şekil 4.20. Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 2. derece reaksiyon kinetiği grafiği.....	41
Şekil 4.21. Zn^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 2. derece reaksiyon kinetiği grafiği.....	42
Şekil 4.22. Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait yalancı 1. derece reaksiyon kinetiği grafiği.....	42
Şekil 4.23. Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait yalancı 1. derece reaksiyon kinetiği grafiği.....	43

Şekil 4.24. Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait yalancı 1. derece reaksiyon kinetiği grafiği.....	43
Şekil 4.25. Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait yalancı 1. derece reaksiyon kinetiği grafiği.....	43
Şekil 4.26. Zn^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait yalancı 1. derece reaksiyon kinetiği grafiği.....	44
Şekil 4.27. Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait yalancı 2. derece reaksiyon kinetiği grafiği.....	45
Şekil 4.28. Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait yalancı 2. derece reaksiyon kinetiği grafiği.....	45
Şekil 4.29. Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait yalancı 2. derece reaksiyon kinetiği grafiği.....	45
Şekil 4.30. Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait yalancı 2. derece reaksiyon kinetiği grafiği.....	46
Şekil 4.31. Zn^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait yalancı 2. derece reaksiyon kinetiği grafiği.....	46
Şekil 4.32. Adsorban dozu değişimine göre Doğantarla tufünün metal iyonları adsorpsiyonu değişimi.....	48
Şekil 4.33. Doğantarla tufü üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.....	49
Şekil 4.34. Doğantarla tufü üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.....	50
Şekil 4.35. Doğantarla tufün üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.....	50
Şekil 4.36. Doğantarla tufü üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.....	50
Şekil 4.37. Doğantarla tufü üzerinde Zn^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.....	51
Şekil 4.38. Doğantarla tufü üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi.....	51
Şekil 4.39. Doğantarla tufü üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi.....	52
Şekil 4.40. Doğantarla tufü üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi.....	52
Şekil 4.41. Doğantarla tufü üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi.....	52
Şekil 4.42. Doğantarla tufü üzerinde Zn^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi.....	53
Şekil 4.43. Doğantarla tufü üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için BET İzotermi.....	53
Şekil 4.44. Doğantarla tufü üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için BET İzotermi.....	54
Şekil 4.45. Doğantarla tufü üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için BET İzotermi.....	54
Şekil 4.46. Doğantarla tufü üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için BET İzotermi.....	54
Şekil 4.47. Doğantarla tufü üzerinde Zn^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için BET İzotermi.....	55
Şekil 4.48. Doğantarla tufü üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Tempkin İzotermi.....	55
Şekil 4.49. Doğantarla tufü üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Tempkin İzotermi.....	56

Şekil 4.50. Doğantarla tüfü üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Tempkin İzotermi.....	56
Şekil 4.51. Doğantarla tüfü üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Tempkin İzotermi.....	56
Şekil 4.52. Doğantarla tüfü üzerinde Zn^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Tempkin İzotermi.....	57
Şekil 4.53. Doğantarla tüfü üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Redlich-Peterson İzotermi.....	57
Şekil 4.54. Doğantarla tüfü üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Redlich-Peterson İzotermi.....	58
Şekil 4.55. Doğantarla tüfü üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Redlich-Peterson İzotermi.....	58
Şekil 4.56. Doğantarla tüfü üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Redlich-Peterson İzotermi.....	58
Şekil 4.57. Doğantarla tüfü üzerinde Zn^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Redlich-Peterson İzotermi.....	59
Şekil 4.58. Doğantarla tüfü üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için DR İzotermi.....	59
Şekil 4.59. Doğantarla tüfü üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için DR İzotermi.....	60
Şekil 4.60. Doğantarla tüfü üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için DR İzotermi.....	60
Şekil 4.61. Doğantarla tüfü üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için DR İzotermi.....	60
Şekil 4.62. Doğantarla tüfü üzerinde Zn^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için DR İzotermi.....	61
Şekil 4.63. Tane boyutu değişimine göre metal iyonlarının Doğantarla tüfü üzerinde adsorpsiyon giderim verimliliği değişimi.....	64
Şekil 4.64. Başlangıç pH'ı değişimine göre Doğantarla tüfüyle adsorpsiyon işlemi sırasında metal iyonlarının konsantrasyon değişimi	65
Şekil 4.65. Sıcaklık değişimine göre Doğantarla tüfünün Cd^{2+} iyonu adsorpsiyonu değişimi.....	67
Şekil 4.66. Sıcaklık değişimine göre Doğantarla tüfünün Cu^{2+} iyonu adsorpsiyonu değişimi.....	67
Şekil 4.67. Sıcaklık değişimine göre Doğantarla tüfünün Ni^{2+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi.....	68
Şekil 4.68. Sıcaklık değişimine göre Doğantarla tüfünün Pb^{2+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi.....	68
Şekil 4.69. Sıcaklık değişimine göre Doğantarla tüfünün Zn^{2+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi.....	69
Şekil 4.70. Doğantarla tüfü üzerinde Cd^{2+} iyonu adsorpsiyonunda $\ln K_C$ ye karşılık $1/T$ değerleri.....	70
Şekil 4.71. Doğantarla tüfü üzerinde Cu^{2+} iyonu adsorpsiyonunda $\ln K_C$ ye karşılık $1/T$ değerleri.....	71
Şekil 4.72. Doğantarla tüfü üzerinde Ni^{2+} iyonu adsorpsiyonunda $\ln K_C$ ye karşılık $1/T$ değerleri.....	72
Şekil 4.73. Doğantarla tüfü üzerinde Pb^{2+} iyonu adsorpsiyonunda $\ln K_C$ ye karşılık $1/T$ değerleri.....	72
Şekil 4.74. Doğantarla tüfü üzerinde Zn^{2+} iyonu adsorpsiyonunda $\ln K_C$ ye karşılık $1/T$ değerleri.....	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. TS 266'ya ve WHO'ya göre içme suyu standartlarında kabul edilebilir maksimum ağır metal sınır değerleri.....	3
Çizelge 2.2. Suların genel sınıflandırılması ve kalite parametreleri	4
Çizelge 2.3. Atıksuların atıksu alt yapı tesislerine bırakılmasında öngörülen standartlar.....	4
Çizelge 2.4. Metal giderim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları.....	12
Çizelge 3.1. Doğantarla tufunun jeokimyasal içeriği	31
Çizelge 3.2. İncelenen parametreler	31
Çizelge 4.1. İncelenen metal iyonları için başlangıç parametreleri.....	33
Çizelge 4.2. İncelenen metal iyonları için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları	47
Çizelge 4.3. Adsorban dozu çalışmaları için hazırlanan numunelerin başlangıç parametreleri.....	48
Çizelge 4.4. Metal iyonları için Langmuir, Freundlich, Tempkin, Redlich-Peterson, DR ve BET izotermine ait sonuçlar.....	62
Çizelge 4.5. Farklı adsorbanlara ait Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri.....	63
Çizelge 4.6. Tane boyutu deneyleri için hazırlanan numunelerin başlangıç parametreleri	65
Çizelge 4.7. Farklı pH deneyleri için hazırlanan numunelerin başlangıç parametreleri	66
Çizelge 4.8. Termodinamik çalışmalar için hazırlanan numunelerinin başlangıç parametreleri	69
Çizelge 4.9. Temas süresi, tane boyutu, adsorban miktarı, pH ve sıcaklık deneyleri sonucunda seçilen değerler.....	70
Çizelge 4.10. Cd^{2+} iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri.....	70
Çizelge 4.11. Cd^{2+} iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri.....	70
Çizelge 4.12. Cu^{2+} iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri.....	71
Çizelge 4.13. Cu^{2+} iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri.....	71
Çizelge 4.14. Ni^{2+} iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri.....	72
Çizelge 4.15. Ni^{2+} iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri.....	72
Çizelge 4.16. Pb^{2+} iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri.....	73
Çizelge 4.17. Pb^{2+} iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri.....	73
Çizelge 4.18. Zn^{2+} iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri.....	73
Çizelge 4.19. Zn^{2+} iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri.....	73
Çizelge 4.20. Adsorpsiyonları incelenen iyonların 292 K'de termodinamik parametre değerleri.....	74
Çizelge 4.21. Farklı adsorbanlara ait termodinamik sabitler.....	75

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

a_R	: Redlich-Peterseon izoterm sabiti
Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
As	: Arsenik
AT	: Temkin izoterm denge bağlanma sabiti
b	: Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabiti
BET	: Brunauer-Emmett-Teller İzotermi Modeli
bT	: Temkin izoterm sabiti
c	: Verilen her hangi bir sıcaklıkta bir sabit
C	: Adsorban ile dengede bulunan çözelti konsantrasyonu
C_{ads}	: Denge anında adsorplanan maddenin konsantrasyonu
C_e	: Denge konsantrasyonu
Cd	: Kadmiyum
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
D-R	: Dubinin-Radushkevich İzotermi Modeli
E	: Ortalama adsorpsiyon enerjisi
EPA	: Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency)
Fe	: Demir
g	: Redlich-Peterseon izoterm üssü
h	: Adsorbsiyon hızı
Hg	: Cıva
k	: Ampirik parametre
k	: D-R izotermi sabiti
K_c	: Denge sabiti
K_F	: Adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkili Freundlich izoterm sabiti
k_i	: partikül içi difüzyon hız sabiti
K_R	: Redlich-Peterseon izoterm sabiti
k_1	: Yalancı birinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti
k_2	: Yalancı ikinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti
Mn	: Mangan
Mo	: Molibden

n	: Ampirik parametre
Ni	: Nikel
No	: Nobelyum
Pb	: Kurşun
P_0	: T sıcaklığında adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı
R	: Gaz sabiti
R^2	: Lineer regresyon sabiti
Sb	: Antimon
Se	: Selenyum
Sn	: Kalay
SKKY	: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
t	: Zaman
T	: Sıcaklık
Ti	: Titanyum
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
U	: Uranyum
V	: Vanadyum
V	: Adsorplanmış gazın standart koşullardaki hacmi
V_m	: Yüzey bir unimoleküler tabaka tarafından kaplandığında adsorplanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri
Zn	: Çinko
q	: Adsorbanın birim ağırlığınca tutulan metal iyonu miktarı
q_e	: Adsorban in gramı başına adsorplanan madde miktarı
q_L	: adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısı
q_m	: Adsorbanın maksimum kapasitesi
q_{net}	: Adsorbsiyon ısısını
q_t	: Herhangi bir anda Adsorban in gramı başına adsorplanan madde miktarı
q_1	: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı
Q_0	: Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi sabiti
WHO	: Dünya Sağlık Teşkilatı (World Health Organization)
ϵ	: Polanyi potansiyeli
ΔG°	: Standart Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH°	: Standart entalpi değişimi
ΔS°	: Standart entropi değişimi

1. GİRİŞ

Çağımızın en büyük sorunlarından biri çevre kirliliğidir. Gerek endüstriyel gerekse evsel kaynaklı kirleticiler ile doğaya çok yönlü zararlar verilmektedir. Bu kirleticilerin içinde ağır metaller önemli bir yere sahiptir. Ağır metallerin zehirli özellikleri sebebiyle doğaya atılmadan verilmesi çok ciddi sorunlar yaratır. Canlı vücuduna alınabilecek çok az miktarları bile zehirlenmelere hatta ölümlere sebep olabilir.

Son yıllarda, dünya üzerinde mevcut su kaynaklarının birçoğu metal kirliliği ile karşı karşıyadır. Su kaynaklarından yararlanan canlıların, yaşamsal aktivitelerinin devamlılığı açısından, sucul ortamlarda metal seviyeleri belli değerleri aşmamalıdır. Hemen hemen bütün metaller; biyolojik olarak parçalanmamaları sebebiyle birikme eğiliminde olduğundan su içerisinde yaşayan en küçük canlı organizmalardan yüksek canlılara kadar geniş bir yelpazede toksik etki gösterirler. Bu nedenle su ekosistemlerine ve dolayısıyla insan sağlığına olan olumsuz etkilerden dolayı metal iyonları çeşitli yöntemlerle su ve atıksulardan giderilmelidir (Bolatkhani,2009).

Ağır metal içeren atıksuların arıtılmasında; kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, adsorpsiyon, membran filtrasyon, koagülasyon-flokülasyon, flotasyon ve elektrokimyasal arıtım gibi fiziksel ve kimyasal metotlar uygulanmaktadır (Fu ve Wang, 2010). Bunların içerisinde adsorpsiyon daha etkili bir yöntem olmakla beraber kullanılan adsorbanların kolay elde edilebilir, ekonomik ve düşük miktarlarda bile etkili olabilmeleri oldukça önemlidir. Diğer yöntemlere kıyasla adsorbanların kolay elde edilebilmesi, ekonomik olmaları ve düşük miktarlarda bile verimlilikleri sebebiyle adsorpsiyon yöntemi oldukça dikkat çekmektedir.

Bu çalışmada; sentetik olarak hazırlanan sucul ortamlarda, bakır, çinko, kadmiyum, kurşun ve nikel iyonlarının adsorban olarak Aksaray İli Doğanlar bölgesinden toplanan volkanik kökenli tüf ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Doğadan toplanan tüf ile daha önceden böyle bir çalışma yapılmamıştır. Kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmalarının yanında; adsorpsiyon işlemini etkileyen faktörlerde (sıcaklık, pH, adsorban miktarı, adsorban yüzey alanı ve arıtım süresi) incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Ağır Metaller

Ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm³'ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60 'tan fazla metal dahildir. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde stabil bileşik olarak veya silikatlar içinde tutuklu olarak bulunurlar (Kahvecioğlu vd., 2004).

Doğal dolanım mekanizmalarına giren ağır metaller, insan eliyle veya doğal kaynaklardan çevreye katılırlar. Maden endüstrisi, metal endüstrisi ve sanayi tesisleri çevrede ağır metal kirliliği oluşturan başlıca endüstrilerdir. Başlıca ağır metal kaynakları aşağıda özetlenmiştir.

- Metal işletmeciliği: Maden işlemlerinden çevreye rüzgarla yayılma (Cd, Hg, Pb, As); metallerin eritilmesi (As, Cd, Hg, Pb, Sb, Se); demir ve çelik endüstrisi (Zn, Cu, Ni, Cr, Cd),
- Endüstri: Plastikler (Co, Cr, Cd, Hg); tekstil (Zn, Al, Ti, Sn); ev aletleri yapımından (Cu, Ni, Cd, Zn, Sb); ağaç işletmeciliği (Cu, Cr, As); rafineri (Pb, Ni, Cr),
- Havadaki Partikül ve Dumanlar: Şehir, fabrika vs. (Cd, Cu, Pb, Sn, Hg, V); Metal işletmeciliği (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti, Zn); Taşıtlar (No, Pb, V, Cd); Fosil yakıtlar (As, Pb, Sb, Se, U, V, Zn, Cd),
- Tarım: Gübreler (As, Cd, Mn, U, V, Zn); Hayvansal Gübreler (As, Cu, Mn, Zn); Kireçler (As, Pb); Pestisidler (Cu, Mn, Zn); Sulama (Cd, Pb, Zn); Metal aşınması (Fe, Pb, Zn).
- Atıklar: Lağım (Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn); kazma ve delmeler (As, Cd, Fe, Pb); küller (Cu, Pb) (Beker vd., 2010).

Ağır metallerden bazıları canlılar için gerekli mikro besin elementi iken bazılarının hiçbir gerekliliği yoktur. Ancak her iki grupta belirli bir derişimin üzerinde toksik etkiye sahiptir. Ağır metal içeren atıksular; biyolojik oksijen ihtiyacı değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için zehirli, kendi kendine temizlenme veya arıtılmada etken mikroorganizmaları öldürücü nitelikte inorganik karakterli sulardır (Beker vd., 2010). Eser miktarda bile (Cu, Cr, Pb, Ag, Mn, Hg, Zn, As, Cd gibi elementler) sakıncalı olabilen en önemli problem oluşturan ağır metallerdir.

Çeşitli ülkeler farklı faydalı su kullanımları için (içme, kullanma, sulama, su ürünleri yetiştiriciliği v.b.) toksik metallere farklı kısıtlamalar getirmiştir. Ayrıca yine bu faydalı kullanımlar için ulusal ve uluslararası birçok kurum (WHO, EPA, TSE gibi) bir takım standartlar oluşturmuştur (Beker vd., 2010). Ülkemizde TS 266 olarak bilinen kriterde içme sularına ait kimyasal özellikler içinde müsaade edilen maksimum ağır metal konsantrasyonları belirlenmiştir ve Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) sınır değerleri ile gösterilmiştir (Çizelge 2.1).

Yine değişik ülkeler atıksu deşarjları, değerlendirilecek arıtma çamurları ile sulamada kullanılan atıksulardaki ağır metaller için farklı kısıtlar getirmişlerdir. Bunun yanı sıra ülkemizde ‘Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’nde (SKKY) içme suyu ve atıksulara standartlar getirilmiş; suların genel sınıflandırılması yapılmış ve kalite parametreleri belirlenmiştir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.1 TS 266’ya ve WHO’ya göre içme suyu standartlarında kabul edilebilir maksimum ağır metal sınır değerleri (www.permoakdeniz.com/icme-suyu-standardi.html)

Metal	TS 266’ya göre (mg/L)	WHO’ya göre (mg/L)
Cd	0,005	0,003
Cu	2,0	2,0
Ni	0,02	0,02
Pb	0,01	0,01
Zn	-	-

Yönetmelikte, ayrıca kanalizasyona boşaltım koşulları da esasa bağlanmıştır. Yönetmeliğe göre kanalizasyona belli derişimlerde verilebilecek kirleticilere de ön arıtma zorunluluğu getirilmektedir. Kentsel kanalizasyon sistemlerine bağlantı için öngörülen standartlar ise Çizelge 2.3’te verilmiştir.

Birçok gelişmekte olan ülkenin içme suyundaki ağır metalleri giderme sisteminin bulunmaması sonucu, ağır metallerle kontamine olmuş içme suları ve bu sularla sulanan topraklarda yetişen tarım ürünleri yoluyla toksik düzeylere ulaşan metaller insan sağlığını etkiler hale gelmiştir (Yılmaz, 2006).

Çizelge 2.2 Suların genel sınıflandırılması ve kalite parametreleri (Su kirliliği KontrolYönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, 2008)

Metal (µg/L)	1.Sınıf	2.Sınıf	3.Sınıf	4.Sınıf
Cd	3	5	10	> 10
Cu	20	50	200	> 200
Ni	20	50	200	> 200
Pb	10	20	50	> 50
Zn	200	500	2000	> 2000

Çizelge 2.3 Atıksuların atıksu alt yapı tesislerine bırakılmasında öngörülen standartlar (Su kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik,2008)

Metal	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde (mg/L)	Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde (mg/L)
Cd	2,0	2,0
Cu	2,0	2,0
Ni	5,0	5,0
Pb	3,0	3,0
Zn	10,0	10,0

Metallerin toksik etkileri her metalin özelliğine göre değişmektedir. Ancak genel olarak metallerin hepsi birden fazla organ ve sistemi etkilemektedir. Toksik ağır metaller; sinirlere ve kemiklere zarar vermekte, vital enzim gruplarının fonksiyonlarını bloke etmekte ve kansere neden olmaktadır. Bununla birlikte ağır metaller böbrek işlevselliğinin son bulmasına, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sisteminin zarar görmesine de sebebiyet vermektedirler (Yılmazer, 2006). Örneğin, vücutta Hg birikimi 25 mg olduğu zaman nörolojik bozukluklar, 25-100 mg arası görme ve işitme bozuklukları, denge bozuklukları ve parmak uçlarında dokunma hissinin azalması, 200 mg'ın üstündeki birikimlerde ise sağırılık, körlük, felç ve ölüm olayları ortaya çıkmaktadır (Beker vd., 2010). Atıksularda bulunan ve kirliliğe neden olan bazı ağır metallerin kaynaktan çevre sağlığına etkileri ve yapılan arıtma çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

2.1.1. Bakır

Bakır yaşayan canlılar arasında toksisitesi çok fazla olan ve çevrede bol miktarda bulunan ağır metallerden biridir. Maden, metal kaplama, elektrokaplama, metal işleme, boya, amonyum-rayon ve petrokimya endüstrileri atıksularında istenmeyen derişimlerde Cu(II) kirliliğine rastlanmaktadır. Metal temizleme, kaplama banyo ve çalkalama atıksuları 120 ppm'e kadar bakır(II) kirliliği içermektedir. Bakır işleme atıksularındaki bakır kirliliği 400 ppm'e kadar çıkmaktadır. Standartlara göre içme sularındaki en yüksek Cu(II)

derişimi 1,0-1,5 ppm'i; sulama sularında ise 0,2- 5,0 ppm'i aşmamak zorundadır (Beker vd., 2010).

Normal beslenme dışında bulaşma ve başka nedenlerle alınan bakır vücutta toksik etki yapmaktadır. Vücuda gereğinden fazla alınan bakır birikim yapmakta ve Wilson hastalığı olarak bilinmektedir. 6–20 yaş arasında görülen bu hastalığın belirtileri arasında, sinir sistemi bozukluğu, karaciğer sirozu, gözlerde renk halkası oluşumları sayılabilir. Bu arada ince bağırsakta bakır absorpsiyonuyla birlikte, karaciğer, böbrekler ve beyinde birikim yaparak vücutta birtakım bozukluklara neden olmaktadır. Ayrıca Cu^{2+} toksisitesi oksidatif stres ve doku hasarına sebep olur. Vücutta süperoksit anyonuyla hidrojen peroksit (H_2O_2) arasındaki reaksiyonu katalize ettiğinden aşırı miktarlarında oksidatif stres yaratır. Bunların yenilmesi sindirim yolu epitel hücrelerine zarar verir, hemolitik anemi ve sarılığa sebep olabilir (Beker vd., 2010).

Bakır iyonları, sulardan genellikle ağır metal giderme yöntemleri olan kimyasal çöktürme, iyon değıştirme, adsorpsiyon ve ters osmoz gibi yöntemlerle giderilmektedir. Bunlar arasında en genel metot alkali şartlarda bakırın hidroksit şeklinde çöktürmektir. Ancak bakırın sülfür şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılması da mümkündür. Çöktürme proseslerinin yanında Cu^{2+} iyonlarını uzaklaştırmak için adsorpsiyon prosesleri de araştırılmaktadır. Adsorpsiyoni atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması neden ile tercih edilen bir arıtım yöntemidir (Erdem ve Özverdi, 2006).

2.1.2. Kurşun

Kurşun endüstride çok kullanılan maddelerin başında gelmektedir. Petrol endüstrisi, akümülatör ve otomobil, çeşitli makine ve cihaz üretiminde, kaplama, kurşun boru, tesisat malzemesi yapımında, mermi çekirdeğı ve muhtelif silah ve araç gereç imalatı için alaşım olarak, kabloların kaplanması, paket mührü kurşunu, ambalaj maddesi imalatında, matbaa harfleri imalat ve kalıp yapımında, kurşun oksit, kurşun kromat, bazik kromat, toz kurşun gresi, kurşun borosilikat üretiminde, aside dayanıklı depo içi kaplamaları, titreşimi önleyici bloklar, X ışınlarından korunma için, lehim olarak, yakıtların, kibritlerin, fotoğraf materyallerinin ve patlayıcıların üretiminde bir endüstriyel hammadde olarak kullanılmaktadır (Etcı, 2008). Bu endüstrilerden doğan atıksular istenmeyen derişimlerde kurşun içermektedir.

İnsanlarda normal bir günlük diyetle 300 mg kurşun/gün alınırken, bunun yetişkinlerde % 1-10'u, çocuklarda ise % 50'si absorbe edilir. Kurşun zehirlenmesinde demir

eksikliğinden kaynaklanan anemi görülür. Kurşun, sistein proteinlerinin sülfidril grubuyla kovalent bağlar yapar. Kurşun ile bağlanan proteinlerden bir kısmının tersiyer yapıları değişmektedir. Sinir sistemi hücreleri bu tip bir etkiye karşı oldukça hassastır. Dünya Sağlık Örgütü'nün raporuna göre yetişkinlerde 30 ug/dl'nin üzerinde kurşun düzeyi ciddi anlamda maruz kalmayı işaret etmektedir (Beker vd., 2010).

Kurşunun yol açtığı etkilerden önemli olanları kurşun felci, duyu organlarındaki sakatlıklar ve sindirim sistemi bozukluklarıdır. Ayrıca vücutta aşırı kurşun birikimi çeşitli kronik septomlara - yorgunluk, uykusuzluk, asabiyet, beyinsel bozukluklara, eklem ve baş ağrısı, mide bağırsak septomları, baş dönmesi- sebep olmaktadır (Beker vd., 2010).

Kurşun endüstriyel bölgelerde toprakta bulunabilir ve toprakta uzun süre kalabilir. Toprak örneklerinde Pb düzeyi 2-200 µg/g arasında değişiklik gösterebilir (Beker vd., 2010). Bitkilerdeki kurşun miktarları ve bitkilerin kurşun alımı insan sağlığı açısından doğrudan bir öneme sahiptir. Bazı bitkiler için kurşun toksisite düzeyi oldukça yüksektir. Bu tür bitkiler sağlıklı göründükleri ve zehirlenme belirtileri göstermedikleri için insanlar tarafından tüketildikleri zaman tehlikeli olabilmektedir. İnorganik kurşun genelde bitkilerin dış cephelerinde kaldığından yıkanma ile büyük ölçüde temizlenir. İnorganik kurşun tohum ve köklerde aşırı birikim yapmaz. Bunun yanında organik kurşun bitkiler tarafından hızla alınır (Beker vd., 2010).

Kurşunun karbanonat ve hidroksit formlarının çözünmezliklerinden dolayı kurşunun klasik arıtma metotları ile sulardan gidermek nispeten kolaydır (Altaş, 2002). Sulardan kurşun gideriminde kullanılan metotlar, çöktürme, koagülasyon, iyon değiştirme, ters osmoz, elektro-diyaliz, kimyasal indirgeme ve yükseltgeme, çözücü ekstraksiyonu ve adsorpsiyondur.

2.1.3. Kadmiyum

Günümüzde kadmiyum endüstriyel olarak Nikel/Kadmiyum pillerde, korozyona karşı özellikle tuzlu su koşullarına dayanımlı olması nedeniyle gemi sanayinde çeliklerin kaplanması, boya sanayisinde, polivinilklorür stabilizatörü olarak, alaşımlarda ve elektronik sanayinde kullanılır (Etcı, 2008). Bu sanayilerden çıkan atıksularda bulunan kadmiyumun insanlardaki yarı ömrü 16-33 yıl olarak tespit edilmiş ve özellikle karaciğer ve böbrekte biriktiği belirlenmiştir. Kadmiyum zehirlenmesi olan kişilerde adrenal bezin etkilendiği, hemoglobinin ve üreme sistemi nekrozları seviyesinde düşmeler olduğu bildirilmiştir (Beker vd., 2010).

Kadmiyumun kireç yumuşatmasıyla gideriminin yanında, ferrik sülfat ve alüm çökmesiyle de etkin kadmiyum giderimi sağlanmaktadır (Altaş, 2002). Ayrıca ağır metal giderim yöntemleri olan adsorpsiyon, iyon değiştirme ve membran filtrasyon metotları ile de giderilmektedir.

2.1.4. Çinko

Çinko madenleri ve metal işletmeleri, çinko ve pirinç kaplama sanayi, galvanizleme endüstrisi, asidik maden drenajları, viskoz rayon fabrika atıksularında istenmeyen ölçüde çinko (II) kirliliğine rastlanmaktadır. Metal temizleme atıksularında 10-100 mg/L, metal işleme atıksularında 8-400 mg/L, rayon atıksularında 20-120 mg/L arasında çinko kirliliğine rastlanmaktadır (Beker vd., 2010). Çinko fazlalığı suda bulanıklığa neden olmakta ve suya metal tadı vermektedir.

Çinko kan harici dokularda ve vücut sıvılarında rastlanan en yaygın metal iyonudur. 70 kg ağırlığında bir insanın kanında 2.3 g çinko bulunmaktadır. Bu miktarın %64'ü kaslarda ve %28'i de kemiklerde bulunmaktadır. Çinkonun kronik mazuziyetiyle deri ve akciğer hastalıkları görülür.

Sulardan çinko gideriminde kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, adsorpsiyon ve membran filtrasyon gibi ağır metal giderme yöntemleri kullanılmaktadır.

2.1.5. Nikel

Nikel yakıtların yanması, madencilik ve rafinasyon işlemleri ve kentsel atıkların küllleştirilmesi ile atmosfere yayılmaktadır. Bunun yanı sıra lağım çamuru karışmış toprakta ve sigarada (0-0.51 µg/sigara) bulunmaktadır. Derideki etkileşim nikel içeren takı kullanımında ortaya çıkabilmektedir. Nikel madenciliği ve ergitme endüstrisinde mesleki maruziyet görülmektedir. Kimyasal endüstride ise nikel elektrolitik olarak kaplamada kullanılmaktadır. Bazı bitki türleri, örneğin; baklagiller, için yararlı bir element olan nikel, belli bir doz aşımında (0,18–5 mg/kg) zehirleyici olmaktadır (Alkan,2008). Kompakt nikel ve nikel alaşımları, düşük oranda zehirli olmalarına rağmen metalik toz halindeki nikel ve nikelin kimyasal bileşikleri kanser yapıcı maddeler sınıflandırılmasında A1 (kanserojen) kategorisinde yer almaktadırlar.

Nikelin bilinen biyolojik fonksiyonu olmamakla birlikte orta seviyede zehirleyici özelliği vardır. Doğal yayılımı yanında insan aktivitelerine bağlı olarak doğada bulunmaktadır. Nikelin organik formu, inorganik formundan daha zehirleyicidir. Deriyi tahriş etmesinin

yanında kalp-damar sistemine çok zararlı ve kanserojen bir metaldir. Zararlı etkilerine rağmen nikel ve tuzlarıyla zehirlenme nadir rastlanan bir vakadır.

Kanserojen etki, solunum sistemine etki ve dermatolojik (alerjik) etkidir. Kadınlar tarafından sık ve sürekli olarak kullanılan takıların nikel veya nikel alarınları içermesi nedeniyle özellikle kadınlar nikel alerjisi tehlikesi altındadır.

Sulardan nikel gideriminde kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, adsorpiyon ve membran yöntemler gibi ağır metal giderme yöntemleriyle giderimi sağlanmaktadır. Özellikle maliyeti bakımından ve uygulanabilirliği açısından farklı mataryeller ile adsorsiyon çalışmaları son yıllarda yaygın olarak yapılmaktadır.

2.2. Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Ağır metal kirliliği içeren suların arıtımında kullanılan metotlar;

- İyon değiştirme,
- Kimyasal ktrme,
- Membran filtrasyon (Ultrafiltrasyon, Elektrodializ, Ters osmos),
- Emülsiyon sıvı membran ayırma,
- Adsorsiyon,
- Biyosorbsiyon yöntemleridir.

2.2.1. İyon Değiştirme

Özel durumlarda endüstriyel atıksu arıtımında ve endüstriyel proses sularının hazırlanmasında kullanılan bir ileri arıtma metodudur. Sistemin prensibi, su veya atıksu bünyesindeki istenmeyen anyon veya katyonların uygun bir anyon veya katyon tipi iyon değiştirici kolonda tutulmasıdır. İyon değişimi sağlayan maddeler; alüminyum silikatlar, zeolit, sentetik reçineler ve sülfolanmış karbonlu maddelerdir. İyon değiştirici ortamının faydalı ömrü, değiştirilen iyon miktarına, geçen atıksu debisine ve bu ortamı rejenere etmek için gerekli çözeltinin konsantrasyonuna bağlıdır. Çoğunlukla anyon ve katyon değiştiriciler ayrı ayrı kullanılırlar. Suların bulanık olması ve kolloid içermesi, reçinenin aktif yüzeyini azalttığı için sakıncalıdır (Fu ve Wang, 2010).

2.2.2. Kimyasal ktrme

Çözünmüş ve askıdaki katı maddelerin fiziksel ve kimyasal durumunu kimyasal madde ilavesiyle değiştirerek çökelmeyi kolaylaştırma işlemidir. ktrme temel olarak ilave

edilen kimyasal maddenin kirletici maddeyi sürüklemesi ile veya çökebilir hale getirmesiyle gerçekleşir. Bazı durumlarda kimyasal madde ilavesi, atıksudaki çözünmüş madde konsantrasyonunun artışına neden olabilir bu sebeple kimyasal çöktürme atıksu özellikleri mevsimsel değişimler gösterirse, orta derecede bir arıtma gerektiğinde veya çökeltim işlemini kolaylaştırmak ya da iyileştirmek için uygulanır. Ayrıca ağır metal ve diğer toksik maddelerin giderilmesi amacıyla ön arıtma işlemi olarak kimyasal çöktürme uygulanabilir. Alıcı ortamın özelliğine bağlı olarak çıkış suyunda özel fosfor giderimi gerektiğinde, kimyasal çöktürme iyi bir çözüm niteliğindedir. Kimyasal çöktürmede kullanılan bazı kimyasal maddeler $Al_2(SO_4)_3$, $Ca(OH)_2$, ve polielektrolitlerdir (Fu ve Wang, 2010).

2.2.3. Membran filtrasyon

Ultrafiltrasyon sistemleri: çözünmüş ve kolloidal maddelerin uzaklaştırılmasında gözenekli membranların kullanıldığı basınç sürüklemeli membran proseslerdir. Bu sistemleri ters osmoz sistemlerinden ayıran özellik daha düşük basınç sürüklemeli (genellikle 1034 kN/m^2 'nin altında) olmalıdır. Ultrafiltrasyon normal olarak koloidal maddeleri ve molekül ağırlığı 5000'in üzerindeki büyük molekülleri uzaklaştırmak için kullanılır. Sulardaki yağları ve renkli kolloidlerden bulanıklığı uzaklaştırma işlemleri ultrafiltrasyon uygulamalarındandır. Ultrafiltrasyon ayrıca fosfor uzaklaştırma işlemleri için de tavsiye edilmektedir.

Elektrodializ: Bu proseste yarı geçirgen iyon-seçici membranlar kullanarak bir çözeltinin iyonik bileşenleri ayrılır. İki elektrot arasına bir elektrik potansiyelinin uygulanması, çözeltiden bir elektrik akımının geçmesine neden olur, bu da katyonların negatif elektroda, anyonların pozitif elektroda geçmesini sağlar. Katyon ve anyon geçirici membranların değişik aralıklarda bırakılmasından dolayı, yoğunlaştırılmış ve seyreltik tuz hücreleri oluşur. Bu proses sürekli veya kesikli olarak çalıştırılabilir. Üniteler gerekli hidrolik kapasiteyi sağlamak için paralel olarak veya istenilen derecede demineralizasyonu sağlamak için seri olarak ayarlanabilir. Membranları sürekli olarak yıkamak için yükleme hacminin yaklaşık %10'u kadar işlem görmüş su gereklidir. Her bir membranın her iki tarafındaki akış oranı ve basıncı yaklaşık olarak eşitlemek için konsantre atıksuyun bir kısmı geri gönderilir. Düşük bir pH derecesinde sabit tutmak için atıksuya konsantre sülfürik asit katılır. Düşük çözünürlüğe sahip tuzların membran yüzeyinde kimyasal olarak çökmesi ve atıksu arıtma ünitesi çıkış sularında kalan kolloidal organik maddelerin membranı tıkaması elektrodializ prosesinin en önemli

problemlerindendir. Membran kirlenmesini azaltmak için kimyasal çöktürme ve bazı multimedia filtrasyonların yanında aktifkarbon ön arıtması da gerekli olabilir.

Ters osmoz: Çözeltideki çözünmüş tuzları yüksek basınçta yarı geçirgen bir zar kullanarak filtre eden bir prosestir. Membran ve diğer ekipmanlar işletme basıncını atmosferik basınçtan 6900 kN/m²'ye kadar değiştirir. Ters osmoz çözünmüş organikleri daha az seçici olarak uzaklaştıran diğer demineralizasyon tekniklerinden daha avantajlıdır. Ters osmozun en önemli dezavantajı ise yüksek fiyatı ve evsel atıksu arıtımında deneyimlerin sınırlı olmasıdır. Ters osmoz üniteleri uygun hidrolik kapasiteyi sağlamak amacıyla paralel veya istenen derecedeki demineralizasyonu sağlamak amacıyla seri olarak ayarlanabilir. Ters osmoz ünitesinden etkili bir şekilde verim almak için yükleme çözeltisi çok yüksek kalitede olmalıdır, aksi takdirde ünitenin membran elemanları yükleme çözeltisindeki kolloidal maddelerle kirlenebilir. Multimedia filtrasyon ve ultrafiltrasyon gibi ön arıtmalar genellikle gereklidir. Membran akışını yenilemek için bu elemanların düzenli olarak (yaklaşık ayda bir kere) kimyasal olarak temizlenmesi gerekir.

2.2.4. Emülsiyon sıvı membran ayırma

1968 yılında Norman Li tarafından keşfedilen emülsiyon sıvı membran (ELM) ayırma işlemi üç fazdan oluşan bir yöntemdir. Bu fazlar dış, membran ve iç fazlardır. Bir ELM sistemi, birbirine karışmayan iki faz arasında su-yağ (W/O) emülsiyonu gibi stabil bir emülsiyon oluşturmak ve daha sonrasında bu hazırlanan emülsiyonu ekstraksiyon için karıştırma işlemiyle birlikte üçüncü, sürekli bir faza dağıtmak suretiyle oluşturulmaktadır. Bu yöntemde kirleticilerin giderimi yanında konsantre edilmesi de mümkün olmaktadır (Fu ve Wang, 2010).

2.2.5. Biyosorpsiyon

Ağır metaller pek çok yolla mikroorganizmalar tarafından tutulabilirler. İlk aşamada ağır metal iyonları mikroorganizmanın dış yüzeyini teşkil eden hücre duvarı veya hücre zarında uygun bağlanma bölgelerinde bağlanarak tutulur. Bu pasif tutulma, biyolojik mekanizmadan bağımsızdır ve biyosorpsiyon olarak tanımlanır. Biyosorpsiyon biyolojik türleri oluşturan bileşikler ve metal türleri arasında meydana gelen fiziko-kimyasal etkileşimler sonucu gerçekleşir. Biyosorpsiyon yönteminde biyokütle olarak; bakteri, alg, mantar, maya türleri gibi çok çeşitli türler ölü veya canlı olarak kullanılabilir. Biyosorpsiyonda çok geniş canlı olmayan biyokütle örneğin; ağaç kabuğu, lignin ve fıstık

kabuğu, yaşayan biyokütle örneğin; mantar, bakteri, maya, yosun, su bitkileri ve alg kullanılmaktadır (Sel, 2013).

Canlı biyokütleyle nazaran ölü biyokütle kullanılması, uzun süre oda sıcaklığında saklanabilme, metal toksisitesinden etkilenmeme ve nutriende ihtiyaç duymama gibi avantajlara sahiptir (Sel, 2013).

Bu uzaklaştırma yolu, metabolik çevrimden bağımsız, biyosorpsiyon veya pasif arıtım olarak bilinir. Ayrıca hücre zarından geçerek, metabolik çevrim içine katılabilir. Düşük derişimlerde birçok ağır metal, mikrobiyal büyüme ve metabolizma için gereklidir. Fakat yüksek derişimler, canlı hücrelerde zehirli etki gösterir. Ağır metal alımındaki, hücre zarından içeri taşınımı içeren daha yavaş hücre içi giderim basamağına aktif giderim veya biyoakümülayon (biyobirikim) denir.

Biyosorpsiyon teknolojisinin en önemli avantajları; atık sulardaki ağır metal konsantrasyonlarını çok düşük seviyelere indirgemekteki etkinliği ve bol miktarda kolayca üretilabilen, ekonomik biyosorbent materyallerinin kullanılmasıdır. Bu biyosorbentler, metal iyonlarının giderilmesinde yüksek seçiciliğe sahiptirler. Ayrıca bu yöntem ile çok seyreltik sulardan bile kirleticiler etkili bir şekilde giderilebilmektedir. Biyosorpsiyon yönteminin diğer avantajları ise bu yöntemin yerinde uygulanabilen bir yöntem olması, çok özel dizaynlar ve endüstriyel işlemler gerektirmemesi ve birçok sistemle ekonomik bir şekilde birleştirilebilmesidir (Sel, 2013).

Sıcaklık, iyonik kuvvetler, çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu, pH, tampon tipi, diğer kimyasallar, biyosorbentlere uygulanan ön işlemler, biyosorbent kültürünün yapısı ve diğer kimyasal ve fiziksel faktörler biyosorpsiyon işlemini etkiler (Sel, 2013).

2.2.6. Adsorpsiyon işlemi

Klasik arıtma ile arıtılması güç olan ve zehirlilik, renk, koku kirliliği yaratan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir madde yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunmasıdır.

Çizelge 2.4’de ağır metal gideriminde kullanılan bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları detaylı olarak açıklanmaya çalışılmıştır (Hamutoğlu vd., 2012).

Çizelge 2.4. Metal giderim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları

Metot	Avantaj	Dezavantaj
Kimyasal Çöktürme ve Filtrasyon	Basit Ucuz	Yüksek konsantrasyonlarda zor ayrılma Etkin değil Atık çamur oluşumu
Elektrokimyasal Yöntemler	Metali geri elde etme	Pahalı olması Sadece yüksek konsantrasyonlarda etkin olması
Kimyasal Oksidasyon ve İndirgenme	İnaktivasyon	Ortam hassasiyeti
İyon Değişimi	Etkin arıtım ve saf atık metalin geri kazanımı	Partiküllere hassas ve reçinelerin pahalı olması
Ters Osmos	Geri dönüşüm için saf atık eldesi	Yüksek basınç Membran boyutu Pahalı olması
Adsorpsiyon	Sorbentlerin Aktif karbon kullanımı	Tüm metaller için uygulanamaması

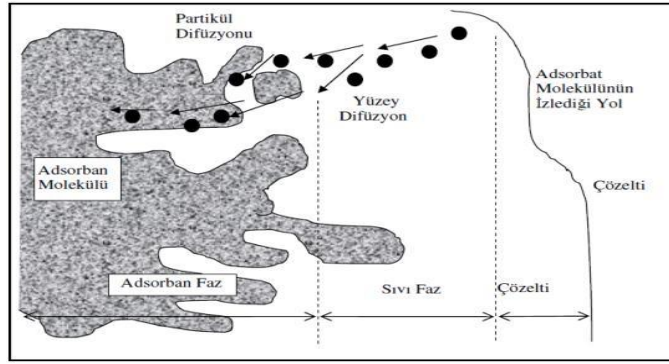
2.3 Adsorpsiyon

2.3.1. Adsorpsiyon Teorisi

Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve birikmesi işlemi adsorpsiyon olarak tanımlanır. Birikim gösteren maddeye kirletici (adsorbat), adsorplayan maddeye tutucu (adsorban) denilmektedir. Adsorpsiyon; sıvı-sıvı, sıvı-gaz, sıvı-katı ya da gaz- katı gibi iki faz arasında oluşur. Bu iki fazı ayıran yüzeyler “ara yüzey” olarak isimlendirilir.

Adsorpsiyonun Oluşum Mekanizması;

Sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan moleküller (adsorbat), adsorpsiyon prosesi esnasında adsorban tarafından tutularak çözeltiden uzaklaştırılırlar. Sıvı içerisinde büyük moleküller adsorbanın gözenekleri içerisindeki geniş yüzeylerde tutulurlar. Bu büyük moleküllerin çok az bir kısmı yüzeyin dış kısmına adsorbe olur. Çözeltiden adsorban madde üzerine olan çözünmüş madde akışı, çözeltide kalan çözünmüş maddenin, adsorplanmış madde konsantrasyonu ile denge haline gelinceye kadar devam eder. Dengeye ulaşıldığında çözünmüş madde transferi durur ve kararlı hal şartları meydana gelir. Katı ve sıvı fazlar arasında çözünen maddenin denge halindeki dağılımı, adsorpsiyon sistemlerinin önemli bir özelliğidir ve özel bir sistemin kapasitesinin belirlenmesinde önemli bir unsurdur (Baran, 2012). Adsorpsiyon prosesinin meydana gelebilmesi için Şekil 2.1.’de gösterilen üç durumun meydana gelmesi gerekmektedir.



Şekil 2.1. Adsorban içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu

Şekil 2.1.'e göre adsorpsiyon esnasında film ve partikül difüzyonu ile kirleticinin (adsorbatın) adsorban üzerine bağlanma şekli görülebilir. Buna göre bu üç durum aşağıdaki gibi açıklanabilir:

- Adsorban maddenin yüzeyine tutunacak olan çözünmüş maddelerin öncelikle adsorban maddenin etrafını çevreleyen çözücü sıvı filmi içerisinde geçmesi gerekmektedir. Bu geçişe film difüzyonu adı verilmektedir.
- Adsorban maddenin yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmesi için partikül difüzyonu adı verilen bir geçişi daha tamamlamaları gerekmektedir.
- Yukarıdaki iki aşamayı geçen çözünmüş maddenin, adsorban madde üzerine fiziksel kuvvetlerle bağlanması ile adsorpsiyon prosesinin ön koşulları tamamlanır.

Adsorpsiyon çeşitleri;

- Fiziksel adsorpsiyon,
- Kimyasal adsorpsiyon,
- Değişim adsorpsiyonu,

2.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Adsorbent adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van Der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir.

2.3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona oranla daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur. Genellikle adsorbent yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorbent yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbentin adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbentin yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır.

Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'ün altında iken kimyasal adsorpsiyonda bu değer 40 kcal/mol'den büyüktür. Bu değerler kesin olmayıp fiziksel adsorpsiyonda, özellikle dar gözenekli adsorbanların olduğu durumlarda adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'den daha fazla olabilir. Yine kimyasal adsorpsiyonda oluşan adsorpsiyon ısısı 40 kcal/mol'den daha yüksek veya daha düşük değerlerde de olabilir (Savcı, 2010).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar aşağıda verilmiştir;

- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbent molekülleri arasında zayıf kuvvetler olan van der Waals kuvvetleri etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış veriş veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Buna karşılık, kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbent molekülleri arasında karşılıklı elektron alış veriş veya paylaşımı ile fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşmaktadır.
- Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal şartlar değişmedikçe tersinmez bir reaksiyondur.
- Fiziksel adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp, adsorbent molekülleri yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilir. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Fakat kimyasal adsorpsiyonda, adsorbent molekülleri katı yüzeyinde reaksiyona girdikleri noktalarda kalarak kimyasal bağ oluştururlar.
- Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulmalar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir.

- Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ilave bir aktivasyon enerjisi gerekmezken, kimyasal adsorpsiyonda gerekir.
- Fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde düşerken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık yükseldikçe artmaktadır.

2.3.1.3. Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu, adsorban ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorban ile adsorbat yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar.

2.3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörleri aşağıdaki gibi sayabiliriz:

- Sıcaklık
- pH
- Adsorbanın yüzey alanı ve miktarı
- Adsorbanın tanecik boyutu
- Adsorbatın çözünürlüğü
- Çözünmüş maddelerin karışımı
- Temas süresi

2.3.2.1. Sıcaklık

Genel olarak sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerinde iki önemli etkisi vardır. Sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbent moleküllerinin adsorban partikülünün gözeneklerine doğru ve sınır tabakasından difüzyon oranı artar. Buna ek olarak sıcaklık değişimi adsorplanma işleminin denge kapasitesini değiştirecektir. Adsorplama işlemi, sıcaklığa bağlı olarak endotermik veya ekzotermik olarak değişir. Genel itibariyle sıcaklık arttıkça reaksiyon hızının da arttığı bilinmektedir. Adsorpsiyonda sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorblama hızını ve miktarını etkilemektedir (Baran, 2012).

2.3.2.2. pH

Adsorbsiyon olayının gerçekleştiği ortamın pH'ı, adsorbsiyonu etkiler. Çünkü hidrojen ve hidronyum iyonları, oldukça kuvvetli adsorblanır. Diğer iyonların adsorbsiyonu, çözeltinin pH'ı tarafından etkilenir (Bahadır,2005).

2.3.2.3. Adsorbanın Yüzey Alanı ve Miktarı

Adsorpsiyon yüzeyde meydana gelen bir olay olduğundan, maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı olarak tanımlanır. Bu yüzden daha fazla gözenek hacmine sahip ve daha fazla tanecikli yapıda katı adsorbanların kullanımı adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Gözenekleri olmayan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi partikül çapı ile ters orantılı olarak değişmekte fakat çok gözenekli bir yapıda olan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi partikül çapından bağımsız olarak değişmektedir. Dolayısı ile adsorplanan miktarı, katı adsorbanın birim yüzey ağırlığı ile yani iyi bölünmüş ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbanın yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbanın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarda artmaktadır (Baran, 2012).

2.3.2.4. Adsorbanın Tanecik Boyutu

Bir adsorbanın tanecik büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkiler. Yani adsorblama hızı, parçacık boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki parçacıkların adsorblama hızı ve adsorblama oranı belli bir boyut aralığındaki adsorbanın dozajı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbanın boyutu küçüldükçe, yüzey alanı da artacaktır ve dolayısı ile adsorplanan miktar artacaktır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan toz adsorbanın adsorplama hızı, büyük parçalar halindeki adsorbanın adsorplama hızından daha büyüktür (Baran,2012).

2.3.2.5. Adsorplanacak Maddenin (Adsorbat-Kirletici) Yapısı:

Adsorplananın özünürlüğü; bir çözeltideki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-özünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Çünkü bu durumda adsorplananı çözeltiden ayırmak zorlaşacaktır (Lundelius kuralı). Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelir (Uysal, 2012).

Adsorplananın molekül büyüklüğü; eğer adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı olur. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorplananın gözeneklere adsorpsiyonu zordur. Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması demek adsorpsiyonun artması demektir (Uysal, 2012).

Adsorplananın iyon yükü; adsorpsiyon oranı, yüklü olan moleküller için nötral moleküllere göre daha azdır. Eğer adsorban yüzeyi ile adsorplanan yüzeyi birbiriyle aynı iyon yüküne sahipse, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Bu da adsorplananın, adsorban üzerine bağlanmasını dolayısıyla da adsorpsiyonu zorlaştıracaktır. Eğer birden fazla maddenin aynı çözeltiden adsorpsiyonundan bahsediliyorsa iyon yükünün adsorpsiyon için önemi azalıyor demektir (Uysal, 2012).

2.3.2.6. Çözünmüş Maddelerin Karışımı

Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorpsiyon rekabetidir. (Kayacan, 2007).

2.3.2.7. Temas Süresi

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon hızına ve miktarına etki eden en önemli etkenlerden birisi de temas süresidir. Adsorplama ile temas süresi ilişkisi ele alındığında başlangıçta mevcut olan yüksek yüzey alanı sonucunda adsorplama miktarında bir artış beklenmektedir. Süre ilerledikçe azalan yüzey nedeniyle yani adsorban miktarının azalmasına bağlı olarak adsorblama oranının düşmeye başlaması gerekmektedir. Doygunluk değerine ulaşılmasıyla birlikte adsorplama dış yüzey yerine adsorbanın gözeneklerinde gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle, artan temas süresi, adsorplamanın azalmasına yol açmaktadır. Gözeneksiz olan adsorbanlarda denge noktasına kısa bir sürede ulaşılmakta ve adsorpsiyon hızı zamanla hızla düşmektedir. Gözenek boyutu büyük ya da çok olan adsorbanlarda ise, denge noktasına daha geç ulaşılmaktadır (Baran, 2012).

2.3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Adsorpsiyon, çözeltide kalan çözünen konsantrasyonu, yüzeyde tutunan çözünen konsantrasyonu ile dinamik bir dengeye ulaşınca kadar devam eder. Bu denge durumunda, çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirgin bir

dağılım söz konusudur. Bu dağılım oranı, adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür.

Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta, dengede çözeltide kalan çözünen konsantrasyonuna karşı, adsorbanın birim ağırlığı başına adsorbe olan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek, adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak, adsorbanın birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan konsantrasyonla artar. Fakat bu artış doğrusal değildir (Bahadır, 2005).

Adsorpsiyondaki denge çalışmaları kirleticinin birim kütlesini gidermek için gerekli miktar ya da adsorban kapasitesi üzerine bilgi sağlar. Adsorpsiyon izotermi farklı kirleticiler için adsorbanın adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmak için kullanılabilir. Bunun yanı sıra adsorbanın benzerliği ve yüzey özelliklerini ifade eden bazı sabit değerler adsorpsiyon izotermi ile karakterize edilebilir. Su ve atıksu arıtımı uygulamalarında adsorpsiyon izotermelerini tanımlamak için Langmuir, Freundlich, Tempkin, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

2.3.3.1. Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir adsorbsiyon izotermi fiziksel ve kimyasal adsorsiyon için her konsantrasyon aralığı kullanılabilir, deneysel olarak ifadesi aşağıdaki gibidir (Baran,2012).

$$q_e = Q_0 b C_e / (1 + b C_e) \quad (2.1)$$

Burada;

q_e : Dengede, birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g),

C_e : Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan bileşen konsantrasyonu (mg/ L),

Q_0 : Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi sabiti / tek tabakalı yüzey oluştuğunda oluşan maksimum yüzey yoğunluğu (tek tabaka kapasitesi) / doyumluk sabiti (mg/g),

b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabittir (L/mg).

C_e / q_e 'ye karşı C_e grafiğinin y eksenini kesim noktası $1/ Q_0 b$, eğimi $1/ Q_0$ 'yi verir. b sabitinin değeri büyükse adsorsiyon düşük konsantrasyonlarda tamamlanır ve adsorpsiyon izotermi keskin köşe yapar ve b terimi büyük ise adsorplayıcının adsorplama yeteneği düşük denge konsantrasyon aralığında iyi demektir. Q_0 büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür. Genel olarak adsorpsiyon ısı büyük ise b büyüktür (Baran, 2012).

Langmuir izoterm denklemi aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

- Adsorpsiyon tek tabaka ile kaplamanın ötesine geçmez.
- Bütün adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskobik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.
- Farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur. Bir molekülün işgal edilmemiş bir merkeze bağlanması, veya işgal ettiği bir noktayı terk etme şansı komşu adsorpsiyon merkezlerinin dolu olup olmamasına bağlı değildir (Mihçioğur, 2009).

Langmuir izoterm kuramı, tek tabaka fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu yansıtır. Burada, adsorpsiyonda birbirine ters iki olay düşünülmektedir; Çözeltinin yüzeyde adsorpsiyonu ve yüzeyde tutulan çözelti moleküllerinin yüzeyden desorpsiyonu. Bu iki olayın hızı eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi oluşur(Mihçioğur,2009).

Langmuir izoterminin önemli özellikleri boyutsuz sabit ayırma faktörü (RL) ile açıklanabilir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için RL sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder.

$$R_L = 1 / (1 + b C_0) \quad (2.2)$$

<u>RL Değerleri</u>	<u>İzoterm Tipi</u>
RL > 1	Elverişli olmayan
RL = 1	Lineer
0 < RL < 1	Elverişli
RL = 0	Tersinmez

2.3.3.2. Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich izotermi, tek tabaka oluşumuyla sınırlı olmayan, tersinir ve ideal olmayan adsorpsiyon için tanımlanan bilinen en eski bağıntılardan biridir. Freundlich'e göre bir adsorbantın yüzeyi üzerinde bulunan adsorblama alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorblama alanlarından teşkil edilmiştir. Bu deneysel bağıntı, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılabilmektedir. Freundlich, çözeltide adsorpsiyonu açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

Bu denklemde, C_e : Denge anında çözültide adsorplanmadan kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L), q_e : Denge anında birim adsorbent üzerine adsorblanan madde miktarı (mg/g), K_F : Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi, n : Adsorpsiyon şiddeti'dir.

Bu eşitlikte K_F ve n sabitleri sıcaklığa, adsorbent ve adsorbat maddeye bağlıdır. n 'nin değeri 1'den büyük olmalıdır. Bu durum ($n>1$) adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek;

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (2.4)$$

ifadesi elde edilir. $\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe çizilirse K_F ve n sabitleri bulunur. Genel olarak Freundlich modeli adsorban derişimi arttıkça, dengede adsorblanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorblamayı ifade eden daha gerçekçi bir modeldir.

2.3.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi Modeli

Langmuir adsorpsiyon izotermi için verilen kabullerden de anlaşılacağı gibi bu izoterm tek tabaka adsorpsiyonu için verilmiştir. Yüksek basınçlarda monomoleküler yerine multimoleküler tabakaların oluştuğu gözlenmiş ve bu durum Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilerek çok tabaka adsorpsiyonuna uygulanmış ve B.E.T izotermi olarak bilinen aşındaki bağıntı elde edilmiştir (Mıhçıokur, 2009).

$$P/V(P_0-P) = 1/(V_m \cdot c) + (c-1) \cdot p/V_m \cdot c \cdot P_0 \quad (2.5)$$

Burada;

V : P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart koşullara göre hesaplanmış hacmi,

P_0 : T sıcaklığında adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı,

V_m : Yüzey bir unimoleküler tabaka tarafından kaplandığında adsorplanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri (tek tabaka kapasitesi),

c : Verilen her hangi bir sıcaklıkta bir sabit olup adsorplama gücünün bir ölçüsüdür (Mıhçıokur, 2009).

$$c = \exp [(q_1 - q_L) / RT] \quad (2.6)$$

olarak verilmektedir. Buradaki q_1 ; birinci tabakanın adsorpsiyon ısını, q_L ; adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısını, $q_1 - q_L = q$ net adsorpsiyon ısını göstermektedir. P / P_0 ile $P / V(P_0 - P)$ arasında grafik çizilirse bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi $(c-1) / V_m.c$ 'ye, ordinatı kestiği nokta $1 / V_m.c$ 'ye eşittir. Bu iki eşitlikten V_m , V_m' den de spesifik yüzey alanı bulunur (Mihçioğur, 2009).

2.3.3.4. Temkin İzotermi Modeli

Bu izoterm, adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimleri göz önüne almaktadır. Çözelti içerisindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisi dikkate alınarak geliştirilmiştir. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda gösterildiği gibidir (Baran,2012).

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad (2.7)$$

Bu denklemin doğrusal formu;

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln C_e \quad (2.8)$$

şeklinde gösterilir.

Bu denklemde,

C_e : Denge konsantrasyonu (mg/L); b_T : Temkin izoterm sabiti (dm³/mg);

A_T : Temkin izoterm denge bağlanma sabiti (L/g); R : Gaz sabiti (J/mol. K); T : Sıcaklık (K)'dir.

2.3.3.5. Redlich-Peterson İzotermi Modeli

Redlich-Peterson izotermi, ampirik formülünde üç parametre içeren, hem Langmuir hem de Freundlich izotermelerinin özelliklerini taşıyan hibrid bir izotermdir (Baran,2012). Eşitlik 2.9'dan da görüldüğü gibi, bu izoterm modelinde pay kısmında konsantrasyonla lineer bir ilişki söz konusuken payda kısmında ise üstel bir ilişki bulunmaktadır. İzotermi çok yönlü olmasından ötürü hem homojen hem de heterojen sistemler için uygulanabilmektedir (Baran,2012).

$$q_e = \frac{K_R C_e}{a_R C_e^g + 1} \quad (2.9)$$

İzoterm eğrisinde sürekli bir artıştan sonra adsorpsiyonun meydana geldiği çeşitli tabakalar oluşarak izoterm eğrisi bir plato değerine ulaşır. Bu izoterm heterojen yüzeyler için denge halini ifade eder ve heterojenlik sabiti olan g değeri ile belirtilir.

Üç izoterm sabitinin belirlenmesi zor olduğu için pratik uygulamalarda Langmuir ve Freundlich izotermi gibi kullanılmamaktadır. Burada g değeri 0 ile 1 arası değerler alır. g değeri 0 değerine yaklaştığında yüksek konsantrasyonlarda izoterm Freundlich modeline uyum sağlarken, g değeri 1 değerine yaklaştığında düşük konsantrasyonlarda izoterm Langmuir modeline uyum gösterir (Baran,2012).

$$\ln \left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) = g \ln(C_e) + \ln(a_R) \quad (2.10)$$

Bu denklemde; C_e : Denge konsantrasyonu (mg/L), q_e : Adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), K_R : Redlich–Peterson izoterm sabiti (L/g), a_R : Redlich–Peterson izoterm sabiti (1/mg), g : Redlich–Peterson izoterm üssüdür.

2.3.3.6. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi Modeli

Langmuir izoterminden elde edilen sabitler, adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında herhangi bir bilgi vermez. Fakat, D-R izoterminden hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi (E), adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi verir. D-R izotermi, homojen bir yüzey ve sabit bir tutunma potansiyeli temelinden hareket etmediğinden, Langmuir izoterminden daha kapsamlı bir yaklaşım izler (Mıhçıoğlu,2009).

D-R izotermi, aynı tip gözenekli yapılarda gerçekleşen adsorpsiyonu açıklar. Bu yönüyle, Langmuir izotermi ile benzerlik gösterir. D-R izotermi;

$$\ln q = \ln q_m k \varepsilon^2 \quad (2.11)$$

bağıntısı ile gösterilir.

Bu bağıntıda;

ε : Polanyi potansiyeli : $RT \ln(1+1/C)$

q : Adsorbanın birim ağırlığınca tutulan metal iyonu miktarı (mol iyon/g adsorban)

q_m : Adsorbanın maksimum kapasitesi (mol iyon/g adsorban)

C : Metal iyonunun denge konsantrasyonu (mol/L)

k : D-R izotermi sabiti

R: Evrensel gaz sabiti (8,314.10⁻³ kJ/(mol.K))

T: Sıcaklık (K)'tır (Mıhçıoğlu,2009).

lnq -ε² grafiğinin eğiminden k ve qm değerleri hesaplanabilir. D-R izoterminden elde edilen “k” değerleri kullanılarak ortalama adsorpsiyon enerjisi (E),

$$E = (2k)^{-1/2} \quad (2.12)$$

formülünden hesaplanabilir. E değerinin 8-16 kJmol⁻¹ değerleri arasında yer alması, sorpsiyonun ağırlıklı olarak iyon değişimi mekanizması üzerinden gerçekleştiği anlamına gelir. E değerinin 8 kJmol⁻¹'den daha düşük olması durumunda, tutulmanın mekanizması fiziksel etkileşmeler ile açıklanabilir. E değerinin 16 kJmol⁻¹'den daha büyük olması durumunda, tutulmanın mekanizması kimyasal etkileşmeler ile açıklanabilir (Mıhçıoğlu,2009).

2.3.4. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Adsorpsiyon prosesini karakterize eden yani, ağır metal iyonunun adsorbanın yüzeyine adsorpsiyonu esnasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını belirlemek için ileri sürülen çeşitli kinetik modeller vardır. Bu modeller yalancı birinci derecen kinetik model (Pseudo-first order kinetik model), yalancı ikinci derecen kinetik model (pseudosecond order kinetik model) ve partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model) olmak üzere üç sınıfta incelebilir.

2.3.4.1. Yalancı 1. Dereceden Reaksiyon Kinetiği Modeli

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Baran, 2012).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - (k_1/2,303).t \quad (2.13)$$

Burada, q_e denge anında adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k₁ hız sabiti (dk⁻¹), t ise temas süresidir.

Hız sabiti k₁, log (q_e-q_t)'nin t'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden, teorik q_e değeri ise grafiğin kesim noktasından hesaplanır.

2.3.4.2. Yalancı 2. Dereceden Reaksiyon Kinetiği Modeli

Yalancı ikinci dereceden kinetik model Y.S. Ho tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Baran,2012). Bu model,

$$(t/q_t)=[1/k_2q_e^2]+[(1/q_e).t] \quad (2.14)$$

bağıntısıyla verilir.

Burada, q_e denge anında adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_2 hız sabiti (g/mg. dk) dir. Başlangıç adsorpsiyon hızı ise $h = k_2.q_e^2$ dir. Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğim ve kesim noktasından hesaplanır.

2.3.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Baran, 2012).

$$q_t=k_i.t^{1/2}+C \quad (2.15)$$

Burada, k_i partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g. dak²), C adsorban ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir. Hız sabiti k_i , q_t 'nin $t^{1/2}$ karşı çizilen grafiğinin eğiminden hesaplanır. C ise kesim noktasıdır.

2.3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon prosesi için entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri denge sabiti yardımıyla belirlenebilir. Bu termodinamik parametreler aşağıdaki eşitliklerde gösterilmiştir (Baran, 2012).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (2.16)$$

$$\ln K_c = (\Delta H^\circ / R.T) + (\Delta S^\circ / R) \quad (2.17)$$

Burada, ΔG° standart Gibbs serbest enerjisi, ΔH° standart entalpi ve ΔS° standart entropidir. ΔH° ve ΔS° sırasıyla, $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ 'nin grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından hesaplanır.

Adsorpsiyon denge sabiti ise,

$$K_C = C_{ads}/C_e \quad (2.18)$$

şeklinde ifade edilir (Baran, 2012). Burada, C_{ads} denge anında adsorplanan iyonun maddenin konsantrasyonu (mg/L), C_e ise denge anında çözelti ortamında kalan iyon maddenin konsantrasyonudur (mg/L).

3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmada sentetik olarak hazırlanmış olan ağır metal içerikli atıksulardan Doğantarla tütü ile adsorpsiyon yöntemiyle ağır metal giderimi incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyonda etkili olan temas süresi, pH, sıcaklık, adsorban miktarı ve adsorban boyutu parametrelerin etkisi araştırılmıştır.

Deneyler sentetik atıksu ile yürütülmüştür. Adsorpsiyon dengesi ve izoterm çalışmaları sentetik olarak hazırlanan su ile yapılmıştır. Sentetik olarak hazırlanan su numuneleri ile yapılan çalışmalarda belirlenmiş olan en uygun giderim şartlarında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Madde, Çözelti, Cihaz ve Malzemeler

Sentetik olarak hazırlanmış olan kadmiyum (Cd), bakır (Cu) ve çinko (Zn) içerikli su çözeltilerinde çeşme suyu kullanılmıştır. Nikel (Ni) ve kurşun (Pb) içerikli su çözeltilerinde ise distile su kullanılmıştır. Bunun nedeni; çeşme suyunda bulunan metaller ile nikel ve kurşun etkileşime geçerek birleşik oluşturması ve çökmesidir.

Deneyisel çalışmalar için hazırlanan çözeltiler;

Bakır (II) stok çözeltisi $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'dan bakır(II) iyonu, derişimi 10 mg/L olacak şekilde 1000 ml'lik hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan Cu^{2+} iyonlu çözelti, çalışma çözeltileri kullanılmak üzere kapaklı balon jojelerde saklanmıştır.

Çinko (II) stok çözeltisi ZnCl_2 'dan çinko(II) iyonu, derişimi 10 mg/L olacak şekilde 1000 ml'lik hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan Zn^{2+} iyonlu çözelti, çalışma çözeltileri kullanılmak üzere kapaklı balon jojelerde saklanmıştır.

Kadmiyum (II) stok çözeltisi $3(\text{CdSO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 'dan kadmiyum (II) iyonu, derişimi 10 mg/L olacak şekilde 1000 ml'lik hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan Cd^{2+} iyonlu çözelti, çalışma çözeltileri kullanılmak üzere kapaklı balon jojelerde saklanmıştır.

Kurşun (II) stok çözeltisi $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 'den kurşun(II) iyonu, derişimi 10 mg/L olacak şekilde 1000 ml'lik hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan Pb^{2+} iyonlu çözelti, çalışma çözeltileri kullanılmak üzere kapaklı balon jojelerde saklanmıştır.

Nikel (II) stok çözeltisi $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dan nikel (II) iyonu, derişimi 10 mg/L olacak şekilde 1000 ml'lik hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan Ni^{2+} iyonlu çözelti, çalışma çözeltileri kullanılmak üzere kapaklı balon jojelerde saklanmıştır.

Çözeltilerin pH'larının ayarlamasında HCl ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

Adsorban olarak; 5-230 mesh aralığında boyutlanmış olan Doğantarla tufu kullanılmıştır.

Kullanılan cihaz ve malzemeler;

- Etüv (PH SERIES OVEN/INCUBATOR PH050A, MEMMERT UNB - 400 model)
- ICP (Perkinelmer Optima 2100 DV ICP-OES- USA)
- Santrifüj (Sigma 1-6- Germany)
- Çalkalayıcı (shakera) (Zhicheng ZHWY 200B ve Zhicheng ZHWY 211D)
- Manyetik karıştırıcı (WiseStir MSH-20A)
- pH metre (pH 330/SET ve pH 330i/SET)
- İletkelik, Tuzluluk, Toplam Çözünmüş Madde Ölçer (WTW LF330/SET-Germany)
- Distile su cihazı (Millipore Direct-Q® 3 Ultrapure Water Systems)
- Hassas terazi (Presica XB 220A ve AND GR-200)
- Elek (5,10,18,35,62,120 ve 230 mesh'lik)
- Cam mazleme (erlen,beher,piper, mezür, balon joje)
- Otomatik pipet
- Cam ve plastik tüpler
- Parafilm

Kesikli sistemde gerçekleştirilen deneylerin tümünde hacim azalmasından ileri gelebilecek hataları önlemek için her erlenden sadece bir kez numune alınmıştır. Bu nedenle gerekli sayıda malzeme ile deneylere başlanmış ve yürütülmüştür.

3. 2. Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışmalar Aksaray Üniversitesi Çevresel Analizler ve Ar-Ge Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Tüm adsorpsiyon deneyleri kesikli düzende yürütülmüştür. 50 ml çalışma hacmine sahip, 100 ml'lik erlenler kullanılmıştır. Çalışma sırasında erlenlerin ağızları, adsorpsiyon çözeltilerinin buharlaşmasını ve dökülmesini önlemek amacıyla parafilm ile sıkı bir

şekilde kapatılmıştır. Sabit sıcaklık ve karıştırma hızının sağlandığı çalkalayıcıya yerleştirilmiştir. Sıcaklığın giderim üzerindeki etkisinin belirlenmesi dışındaki deneylerde sıcaklık 25 °C ve çalkalama hızı 150 devir/dk. olarak ayarlanmıştır.

100 ml'lik erlenlere belli konsantrasyonlarda Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} içeren 50 ml sentetik atıksu ve belirli miktarda adsorban konulmuştur. Adsorban maddenin çözeltiye eklendiği an $t=0$ anı olarak alınmıştır. Adsorpsiyon sırasında belirli zamanlarda alınan örneklerin sıvı fazından alınan numuneler santrifüjlenmiştir. Bu sayede numune içerisinde kalan partiküllerin ayrışımı sağlanmıştır. Santrifüjlenmiş olan numunelerin üst kısımlarından alınan örneklerde kalan metal konsantrasyonun ölçümü için tüplere alınmıştır ve ICP cihazında SM 3120 B metodu ile analiz edilmiştir.

3.2.1. Adsorbanın Hazırlanması

Aksaray İli, Doğanlar İlçe'sinin X:60°59'55" ve Y: 42°45'28,6" koordinatları çevresinde alınan Doğanlar tüfü, 5 mesh (4 mm), 10 mesh (2 mm), 18 mesh (1 mm), 35 mesh (50 µm), 60 mesh (250 µm), 120 mesh (152µm) ve 230 mesh (63 µm) çaplı eleklerden geçirilmiştir. Elekten geçirilen tüf, distile su ile yıkanmıştır ve 48 saat boyunca 60 °C sıcaklıkta etüvde bekletilmiştir. Kurutulmuş olan tüf etüvden alınarak plastik kavanozlarda saklanmıştır.

3.2.2. Karıştırma Süresi

Adsorpsiyon işleminin dinamik dengeye ulaştığı zamanın ve kinetik ifadelerin belirlenmesi için; 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 150, 180, 210, 240, 300, 360, 420, 480 dakikalık süreler belirlenmiştir. 10 mg/L ağır metal konsantrasyonu içeren sentetik su çözeltisinden 50 ml numunenin üzerine 0,5 g Doğanlar tüf ilave edilmiştir ve erlenin ağzı parafilm ile kapatılmıştır. Çalkalayıcıda 25°C'de 150 devir/dk. karıştırma hızında deneyler yapılmıştır. Süresi tamamlanmış olan numunenin sıvı fazından alınarak santrifüjlenmiştir (3500 rpm, 5 dk.). Örneklerde kalan ağır metal konsantrasyonunun ölçümü SM 3120 B metodu ile analiz edilmiştir ve optimum süreler tespit edilmiştir. Deneyler 2 tekrarlı olarak yapılmıştır.

3.3.3. Adsorban Madde Miktarı

Uygun izoterm modelinin belirlenmesi için 0,1- 0,2- 0,3- 0,5- 1,0 ve 2,0 g olarak tartılan Doğantarla tüfü 50 ml'lik sentetik suya (10 mg/L metal konsantrasyonu) ilave edilmiştir ve erlenin ağzı parafilm ile kapatılmıştır. 25 °C'de 150 devir/dk.'ya ayarlanan çalkalayıcıda belirlenen karıştırma süresi boyunca deney yapılmıştır ve numunenin sıvı fazından alınarak santrifüj (3500 rpm, 5 dk.) edilmiştir. Örneklerde kalan metal konsantrasyonunun ölçümü SM 3120 B metodu ile analiz edilmiştir ve optimum adsorban miktarı belirlenmiştir. Deneyler 2 tekrarlı olarak yapılmıştır.

3.3.4. Adsorban Madde Boyutu

5 ile 230 mesh boyut aralığındaki adsorbandan (Doğantarla tüf) belirlenmiş optimum adsorban miktarı kadar tartılmıştır ve 50 ml sentetik su (10 mg/L metal konsantrasyonu) çözeltisine ilave edilip erlenin ağzı parafilm ile kapatılmıştır. Hazırlanan numuneler çalkalayıcıda 25°C'de 150 devir/dk. 'da belirlenen karıştırma süresi boyunca deney yapılmıştır ve numunelerin sıvı fazından alınarak santrifüjlenmiştir (3500 rpm, 5 dakika). Örneklerde kalan metal konsantrasyonunun ölçümü SM 3120 B metodu ile analiz edilmiştir ve optimum adsorban boyutu tespit edilmiştir. Deneyler 2 tekrarlı olarak yapılmıştır.

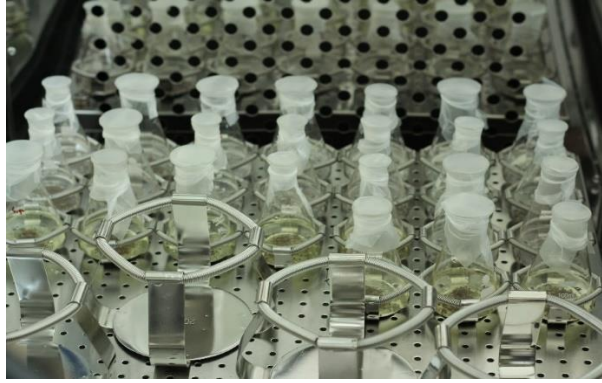
3.3.5. pH Değişimi

HCl ve NaOH çözeltileri kullanarak 50 ml'lik numunelerin pH'ı 2,0 – 2,5- 3,0- 3,5- 4,0- 4,5- 5,0- 5,5- 6,0- 6,5 ve 7,0'a ayarlanmıştır. pH ayarlanmasında pH metre kullanılmıştır. pH'ı ayarlanan 50 ml'lik sentetik atıksuya (10 mg/L metal konsantrasyonunda), belirlene gramlarda Doğantarla tüfü ilave edilerek erlenlerin ağızları parafilm ile kapaltılmıştır. 25°C'de 150 devir/dk. karıştırma hızında belirlenen optimum sürelerde çalkalanmıştır. Örneklerden alınan sıvı fazlar santrifüjlenmiştir (3500 rpm, 5 dakika). Örneklerde kalan metal konsantrasyonunun ölçümü SM 3120 B metodu ile analiz edilmiştir ve uygun pH belirlenmiştir. Deneyler 2 tekrarlı olarak yapılmıştır.

3.3.6. Sıcaklık

10 mg/L metal konsantrasyonundaki 50 ml'lik sentetik atıksuya belirlenmiş olan optimum Adsorbent miktarı ilave edilmiştir ve erlenlerin ağzı parafilm ile kapatılmıştır. Belirlenen optimum boyunca çalkalayıcının 150 devir/dk. karıştırma hızında, 15 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C ve 40°C'de adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Örneklerden alınan sıvı fazlar santrifüjlenmiştir (3500 rpm, 5 dakika). Örneklerde kalan metal konsantrasyonunun

ölçümü SM 3120 B metodu ile analiz edilmiştir ve uygun sıcaklık belirlenmiştir. Deneyler 2 tekrarlı olarak yapılmıştır.



Şekil 3.1. Deney düzeneğinin görüntüsü

3.3.7. Adsorban Karakterizasyonu

Çeşitli bölgelerden toplanan materyal örnekleri kırılarak farklı çaplardaki eleklerden geçilerek boyutlarına göre ayrılmıştır. Boyutlarına yarılan materyaller yıkanarak yüzeylerindeki kirlilik giderilmiş daha sonra kurutularak susuzlaştırılmıştır. Susuzlaştırılan örnekler plastik kavanozlarda ağzı kapalı olarak muhafaza edilmiştir. Ön çalışmalar için deneylerde materyallerden 0,5 gr tartılıp alınmıştır. Litresinde 10 mg metal iyonu (10 mg M⁺/L) olacak şekilde hazırlanmış olan metal çözeltileri ile 25°C’de 150 devir/dk. karıştırma hızında 30 dk. boyunca deney yürütülmüştür. Adsorplanmış olan metal iyonu konsantrasyonları ICP’de ölçülmüştür. Adsorbanın adsorpladığı metal iyonu konsantrasyonu, çözeltinin adsorpsiyondan önceki ve sonraki metal konsantrasyonu farkından hesaplanmıştır.

Doğal materyallerle; Pb²⁺, Cd²⁺ ve Zn²⁺ metal iyonlarıyla ön adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Yapılan deneylerde en iyi verim Doğantarla Tüfü ile elde edilmiştir. En verimli olarak görünen Doğantarla Tüfü’nden yeniden bol miktarda hazırlanarak deneylere devam edilmiştir.

Ön adsorpsiyon deneyleri sonucuna göre en verimli olarak kabul edilen Doğantarla Tüfü’nün jeokimyasal içeriği Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Doğantarla tufunun jeokimyasal içeriği

% İçerik							Toplam (%)
CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	LOİ	
2,512	0,301	0,005	0,015	0,090	2,354	12,92	98,379965

Konsantrasyon (mg/L)															
Ag	Bi	Cd	Hg	Mo	Nb	Pb	Rb	Sr	Ta	Th	Ti	U	W	Y	Zr
1,5	<0,9	1,6	<1,0	4,3	16,6	18,0	112,7	296,4	3,0	28,0	0,8	16,4	3,1	23,1	238,2

3.3.8. Doğantarla Tüfö ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Doğantarla tüfö ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında; Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının adsorpsiyonuna, adsorbanın çeşitli etkileri incelenmiştir. Çalışmalarda her metal iyonunun içeren kuru kimyasallardan, litredeki konsantrasyonu 10 mg olarak şekilde tartımlar yapılarak çeşme suyu ve distile suyu kullanılarak hazırlanıp kullanılmıştır.

Yapılan adsorpsiyon deneylerinde tanecik boyutu, adsorban miktarı, arıtım süresi, pH ve sıcaklık ayrı ayrı parametreler olarak incelenmiştir. İncelenen parametreler Çizelge 3.2’de verilmiştir.

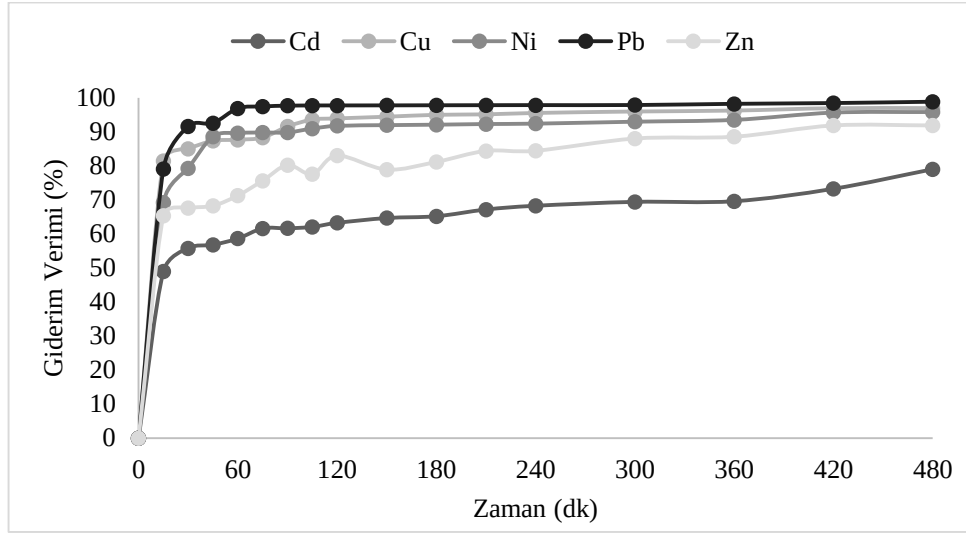
Çizelge 3.2. İncelenen parametreler

Metal	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
Tane Boyutu (mesh)	5, 10, 18, 35, 60, 120, 230
Adsorbent Miktarı (gr)	0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1, 2
pH değeri	2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7
Sıcaklık (°C)	15, 20, 25, 30, 40

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

Şekil 4.1’de incelenen metal iyonlarının zamana karşı adsorpsiyonlarındaki değişimi gösterilmiştir. Şekillerde giderim verimliliğinin zamanla değişimi grafiklendirilmiştir. Yapılan çalışmalardan, zamanla adsorpsiyonun belli bir süre arttığı, sonra bir pik değerine ulaştığı ve pik değerinden sonra adsorpsiyon verim ivmesinin sabit kaldığı görülmüştür.



Şekil 4.1. Temas süresi değişimine göre Doğantarla tufunun Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonları adsorpsiyonu değişimi

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi;

- Cd^{2+} iyonu adsorpsiyonu 30. dakikaya kadar çok hızlı gerçekleşmiş ve 30. dakikadan sonra giderim verimi ivmesi azalmıştır bu sebeple Cd^{2+} iyonu adsorpsiyonu için 30 dk. optimum süre olarak seçilmiştir.
- Cu^{2+} iyonu adsorpsiyonu 30. dakikaya kadar çok hızlı gerçekleşmiş ve 30. dakikadan sonra giderim verimi ivmesi azalmıştır bu sebeple Cu^{2+} iyonu adsorpsiyonu için 30 dk. optimum süre olarak seçilmiştir.
- Ni^{2+} iyonu adsorpsiyonu 45. dakikaya kadar çok hızlı gerçekleşmiş ve 45. dakikadan sonra giderim verimi ivmesi azalmıştır bu sebeple Ni^{2+} iyonu adsorpsiyonu için 45 dk. optimum süre olarak seçilmiştir.
- Pb^{2+} iyonu adsorpsiyonu 30. dakikaya kadar çok hızlı gerçekleşmiş ve 30. dakikadan sonra giderim verimi ivmesi azalmıştır bu sebeple Pb^{2+} iyonu adsorpsiyonu için 30 dk. optimum süre olarak seçilmiştir.

- Zn^{2+} iyonu adsorpsiyonu 30. dakikaya kadar çok hızlı gerçekleşmiş ve 30. dakikadan sonra giderim verimi ivmesi azalmıştır bu sebeple Zn^{2+} iyonu adsorpsiyonu için 30 dk. optimum süre olarak seçilmiştir.

Deneyler için hazırlanan sentetik numuneler için başlangıç ağır metal konsantrasyonları, pH, sıcaklık ve karıştırma hızları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Reaksiyon kinetiği çalışmasındaki

Metaller	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
Sıcaklık (°C)	25	25	25	25	25
Karıştırma hızı (devir/dk)	150	150	150	150	150
C_0 (mg/L)	10,29	7,77	10,33	10,14	11,33
pH	7,78	7,69	7,10	3,76	5,96
Tane boyutu (mesh)	18	18	18	18	18
Adsorban miktarı (gr)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

4.2. Adsorpsiyon Kinetiklerinin Hesaplanması

Adsorpsiyon kinetikleri Doğantarla tüfü üzerinde iyonların adsorpsiyon hızını tanımlamaktadır. Bu hız da denge zamanını kontrol etmektedir. Kinetik modeller, tam ölçekli kesikli adsorpsiyon proseslerinde, en uygun işletme şartlarını seçmek için gereklidir. Kinetik parametreler, adsorpsiyon hızını öngermek için kullanılır ve prosesin modellemesi için önemli bilgiler sağlamaktadır.

Doğantarla tüfüyle metal iyonların adsorpsiyonu üzerine, metal iyonu konsantrasyonu ve temas zamanı arasındaki değişim Şekil 4.2-4.31’de verilmiştir. Temas süresi arttıkça adsorbe olan metal iyonu miktarı artmaktadır. İlk 30 dakikada adsorpsiyon hızı daha büyüktür. İlk 30 dakikadan sonra, dengeye ulaşıncaya kadar adsorpsiyon daha yavaş bir hızda devam etmektedir. Adsorban dozu arttırılırsa, yüzey alanı artacağı için adsorpsiyon hızı artar. Ancak çalışmalarda sabit adsorban dozu ile çalışılmıştır (10g/L). Adsorpsiyon mekanizmasını incelemek ve hız verisini analiz etmek için, uygun kinetik modeli bulmak gerekir.

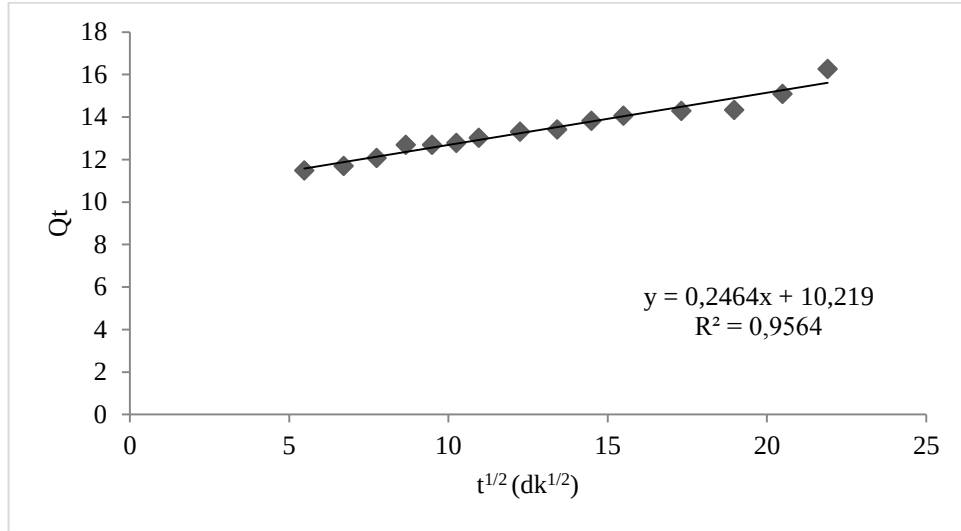
Bu çalışmada adsorpsiyon kinetiği, farklı kinetik modeller kullanılarak incelenmiştir. İncelenen modeller: partiküli difüzyon modeli, sıfırıncı derece kinetik modeli, birinci derece kinetik modeli, ikinci derece kinetik modeli, yalancı birinci derece kinetik modeli ve yalancı ikinci derece kinetik modelidir. Birçok durumda Lagergren’in birinci derece kinetik modeli temas süresinin tamamı için adsorpsiyon hızını iyi tanımlayamaz. Bu model daha çok adsorpsiyonun ilk kademesini tanımlayabilir. Birinci derece kinetik

modeli, katı-sıvı arasında kurulan geri döndürülebilir denge reaksiyonlarında daha doğru sonuçlar vermektedir. İkinci derece kinetik modeli ise hızı sınırlayan durumun kimyasal adsorpsiyon olduğu durumlarda iyi sonuç vermektedir. Genellikle ikinci derece kinetik modeli adsorpsiyon kinetiğini daha iyi tanımlamaktadır. Bu modele göre adsorpsiyon olayı; geçiş metal iyonları ile adsorban arasında elektron paylaşmasına dayanan elektrostatik güçlerin oluştuğunu varsayar.

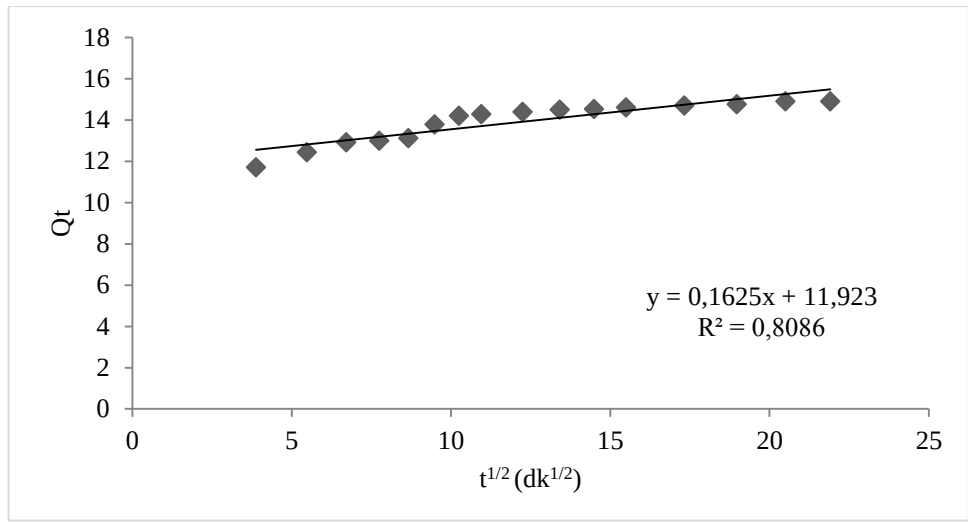
4.2.1. Partiküli Difüzyon Modeli

2.15 numaralı eşitliğe göre, $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen Q_t grafiğinin doğrusal çizgisinin eğiminden partiküli difüzyon hız sabiti elde edilmiştir.

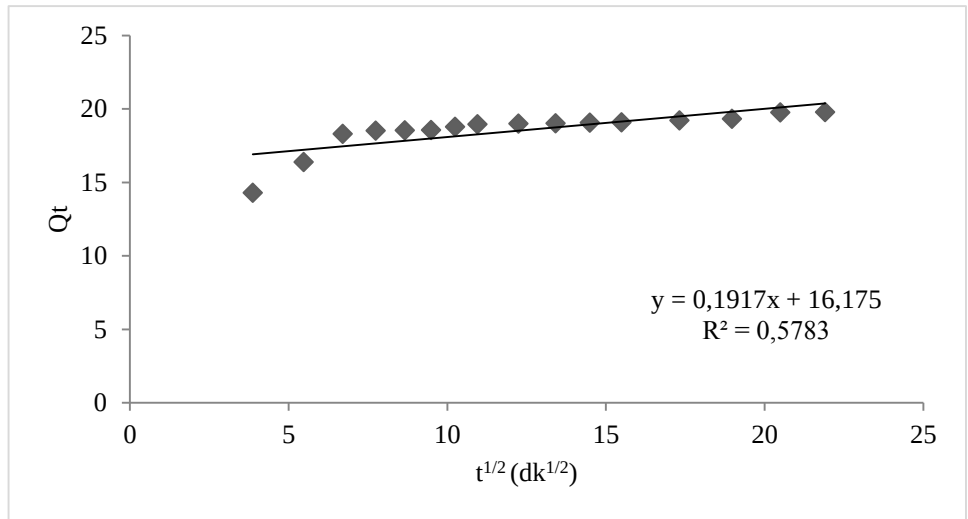
Şekil 4.2-4.6'da bütün metal iyonları için partiküli difüzyon modelinin doğrusal grafikleri görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.



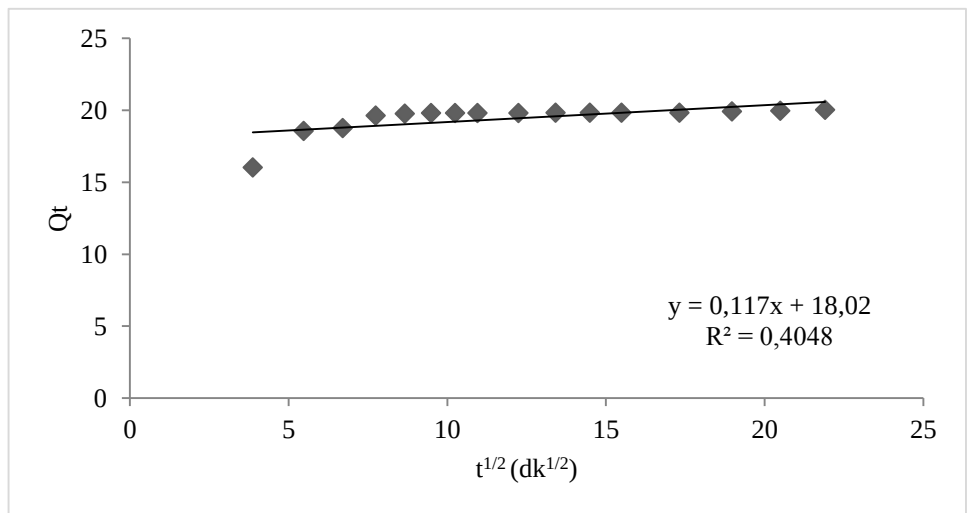
Şekil 4.2. Doğantarla tüfü üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için partiküli difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler



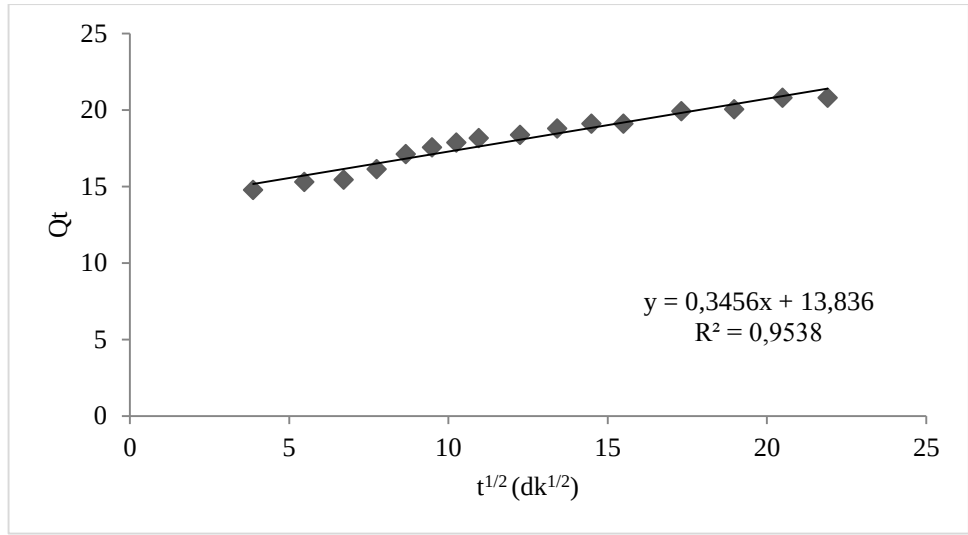
Şekil 4.3. Doğantarla tüfü üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için partiküliçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler



Şekil 4.4. Doğantarla tüfü üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için partiküliçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler



Şekil 4.5. Doğantarla tüfü üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için partiküliçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler

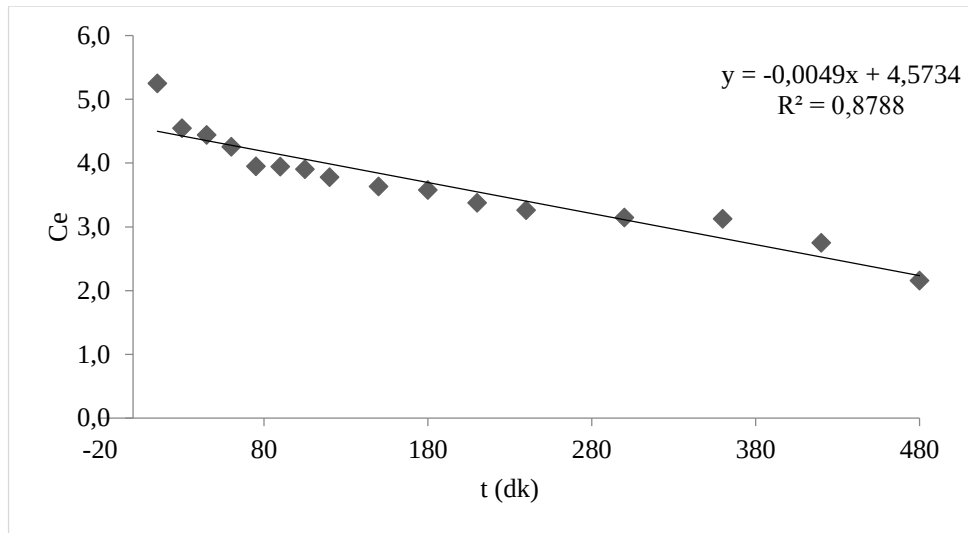


Şekil 4.6. Doğantarla tüfü üzerinde Zn^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için partiküli difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler

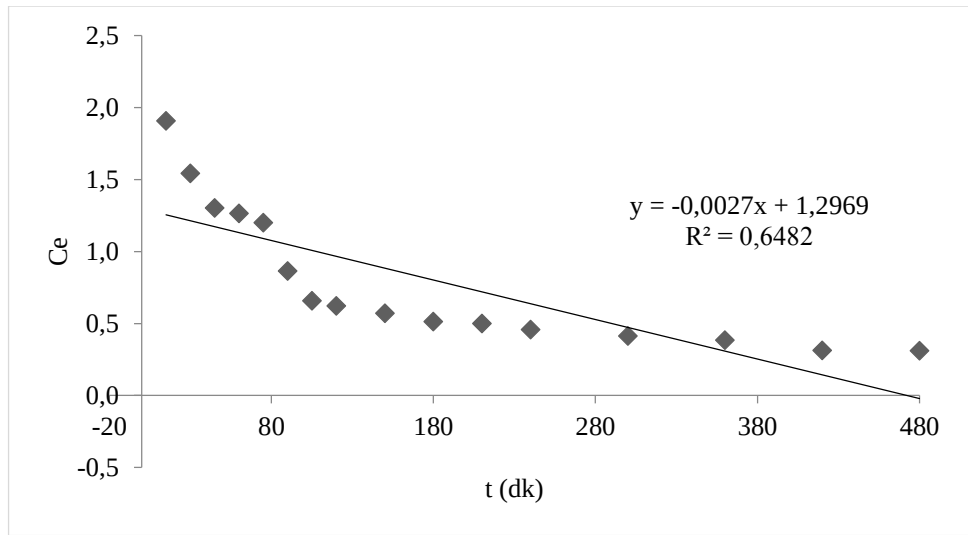
4.2.2. Sıfırıncı Derece Kinetik Modeli

Partikül içi difüzyon modeli kullanılarak sıfırıncı derece hız verileri hesaplanmıştır.

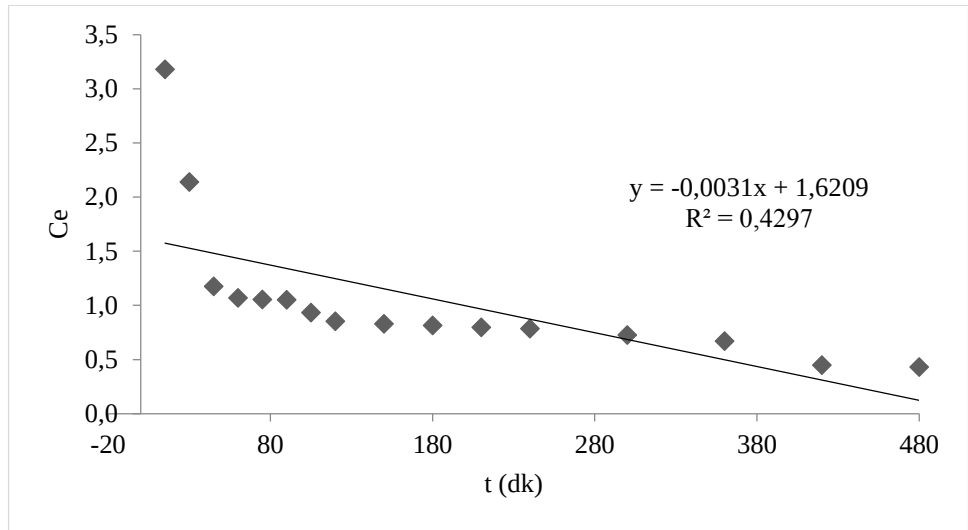
Şekil 4.7-4.11'de Doğantarla tüfü üzerinde adsorpsiyonu incelenen metal iyonları için, C_e ile t arasında çizilmiş olan grafikler görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.



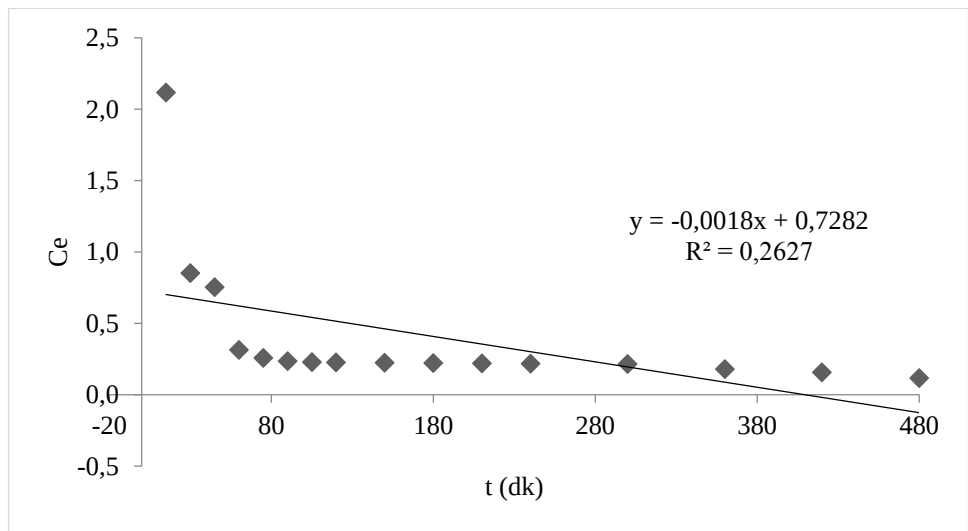
Şekil 4.7. Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 0. derece reaksiyon kinetiği grafiği



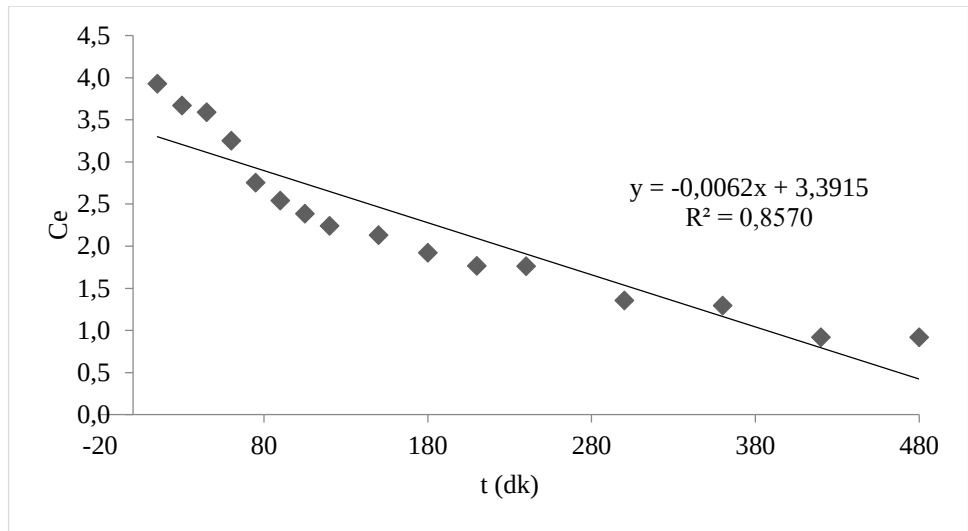
Şekil 4.8. Cu²⁺ iyonunun adsorpsiyonuna ait 0. derece reaksiyon kinetiği grafiği



Şekil 4.9. Ni²⁺ iyonunun adsorpsiyonuna ait 0. derece reaksiyon kinetiği grafiği



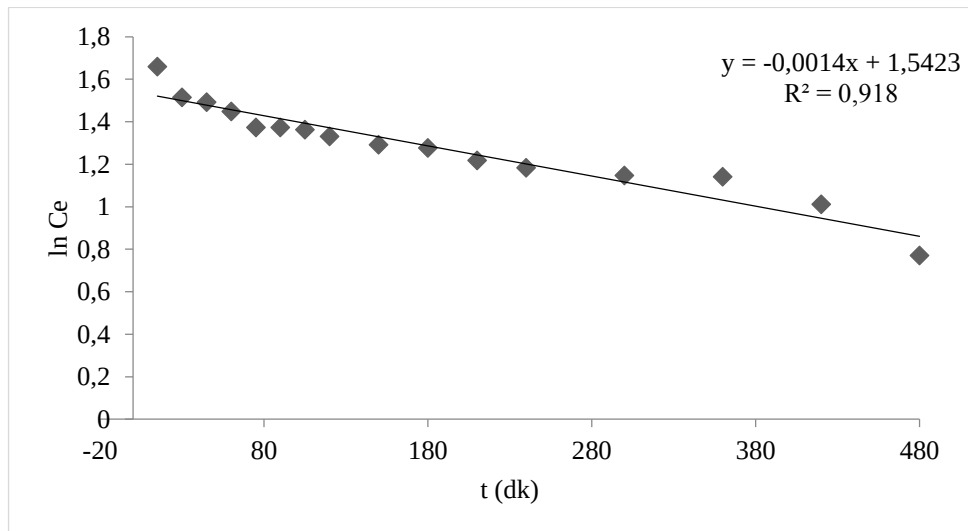
Şekil 4.10. Pb²⁺ iyonunun adsorpsiyonuna ait 0. derece reaksiyon kinetiği grafiği



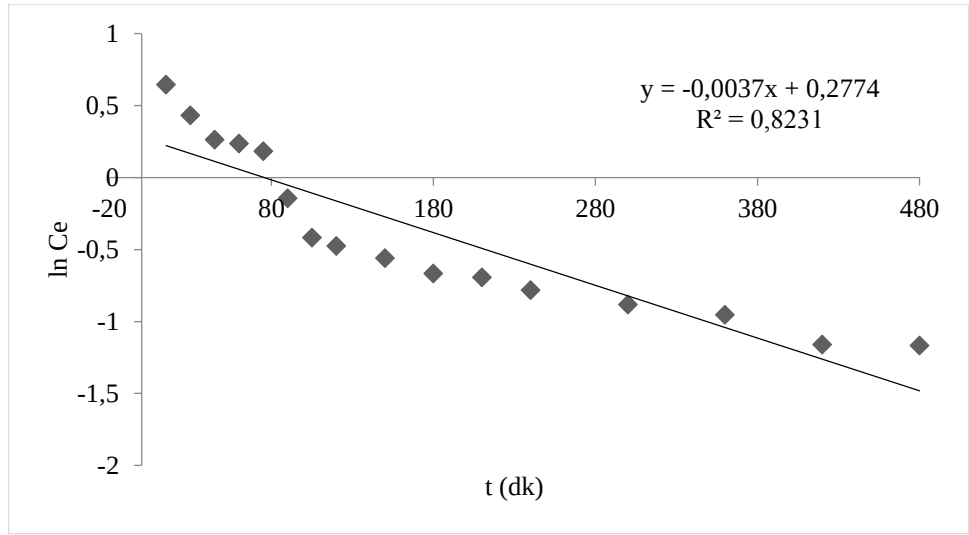
Şekil 4.11. Zn²⁺ iyonunun adsorpsiyonuna ait 0. derece reaksiyon kinetiği grafiği

4.2.3. Birinci Derece Kinetik Modeli

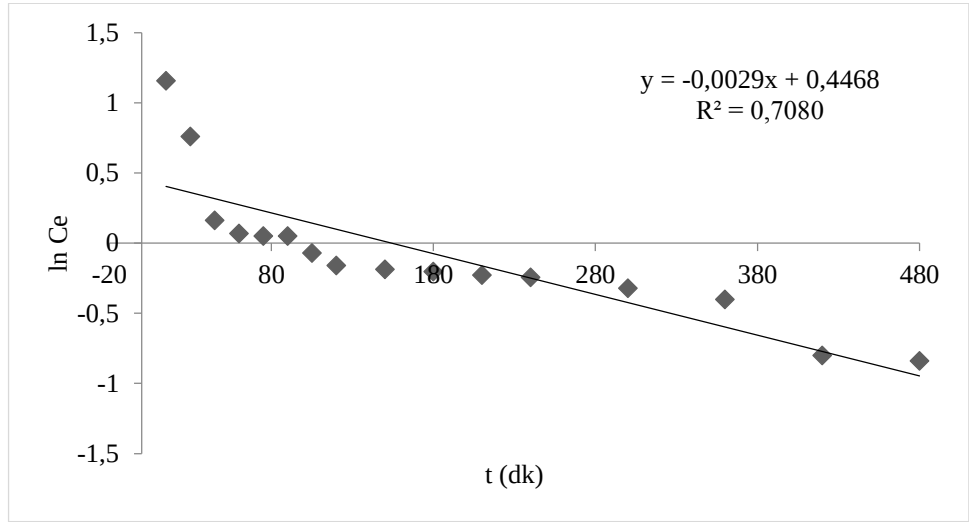
Partikül içi difüzyon modeli kullanılarak birinci derece hız verileri hesaplanmıştır. Şekil 4.12-4.16'da Doğantarla tüfü üzerinde adsorpsiyonu incelenen metal iyonları için, lnC_e ile t arasında çizilmiş olan grafikler görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.



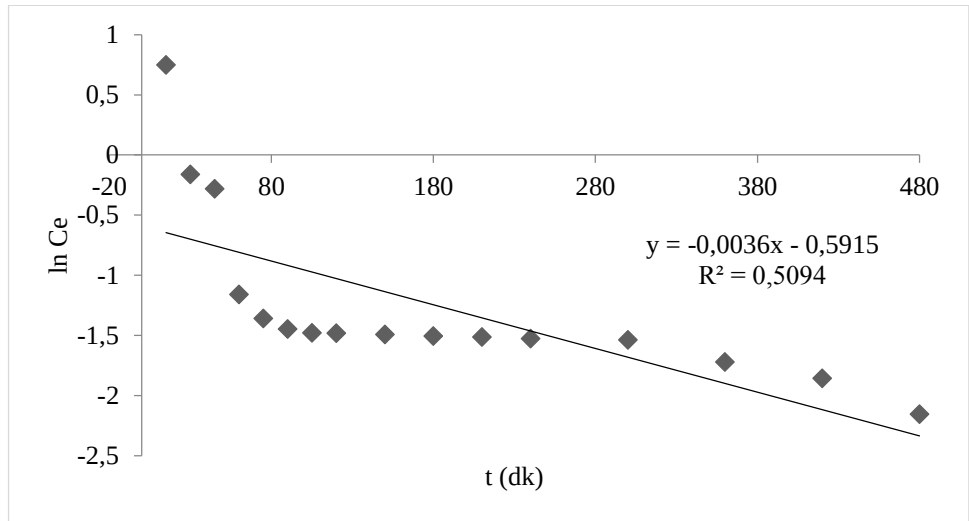
Şekil 4.12. Cd²⁺ iyonunun adsorpsiyonuna ait 1. derece reaksiyon kinetiği grafiği



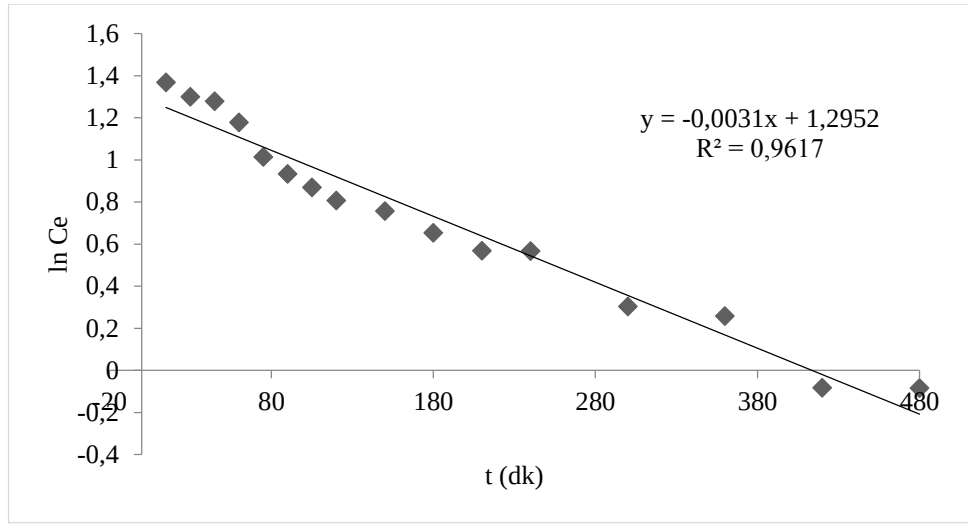
Şekil 4.13. Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 1. derece reaksiyon kinetiği grafiği



Şekil 4.14. Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 1. derece reaksiyon kinetiği grafiği



Şekil 4.15. Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 1. derece reaksiyon kinetiği grafiği

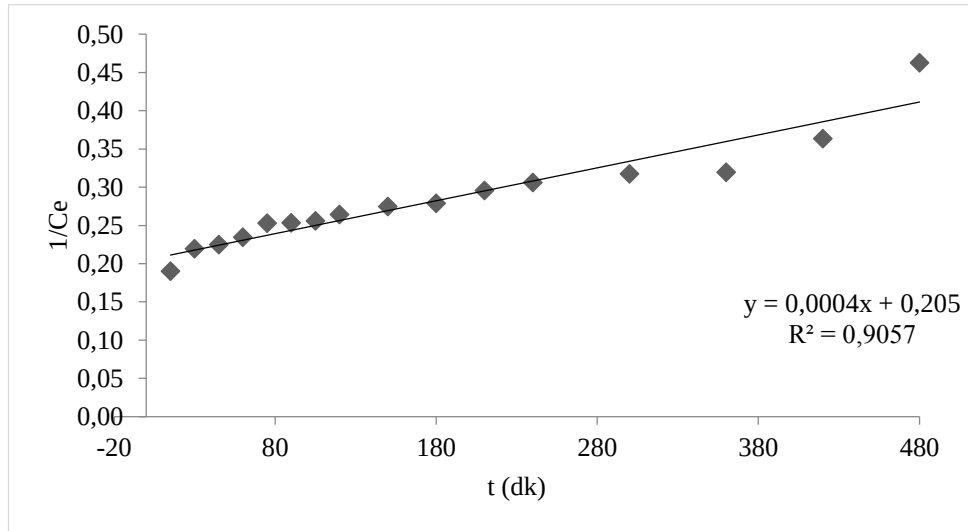


Şekil 4.16. Zn^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 1. derece reaksiyon kinetiği grafiği

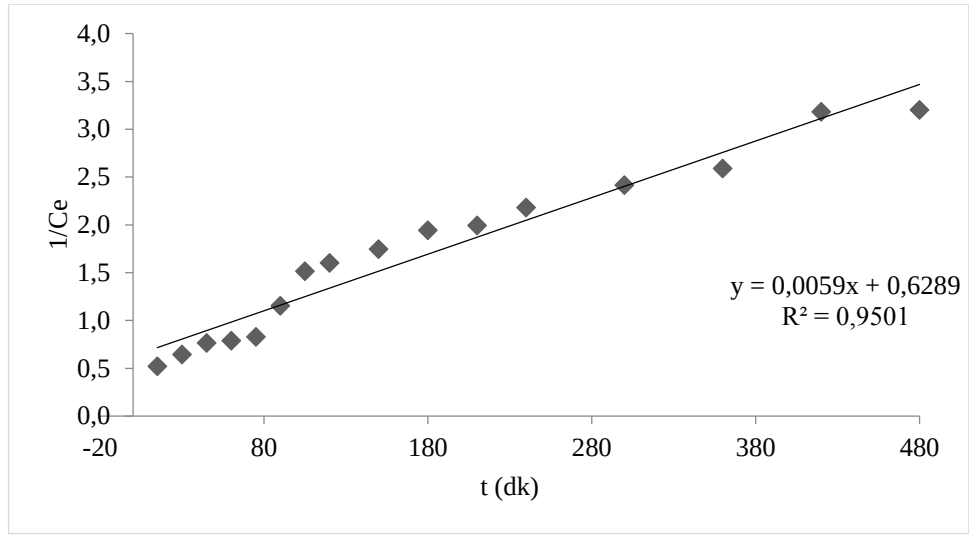
4.2.4. İkinci Derece Kinetik Modeli

Partikül içi difüzyon modeli kullanılarak ikinci derece hız verileri hesaplanmıştır.

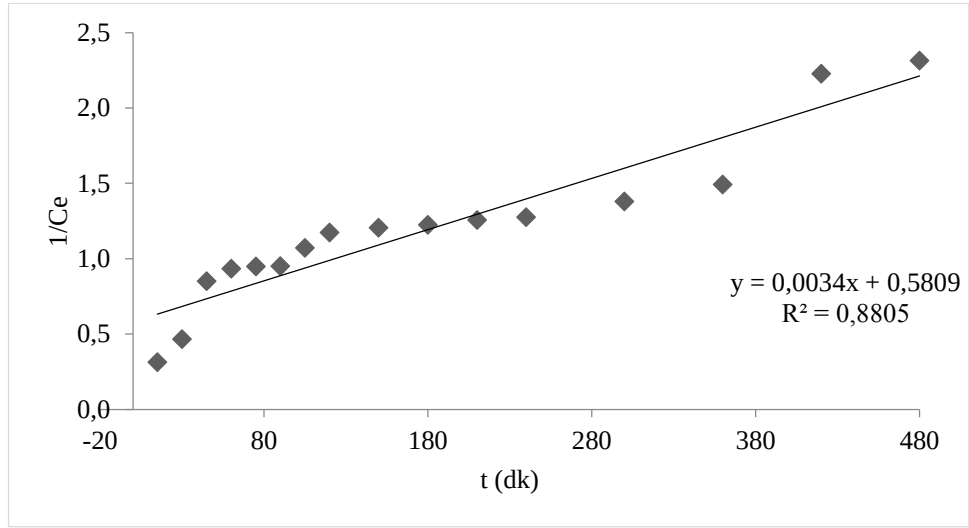
Şekil 4.17-4.21’de Doğantarla tüfü üzerinde adsorpsiyonu incelenen metal iyonları için, $1/C_e$ ile t arasında çizilmiş olan grafikler görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.



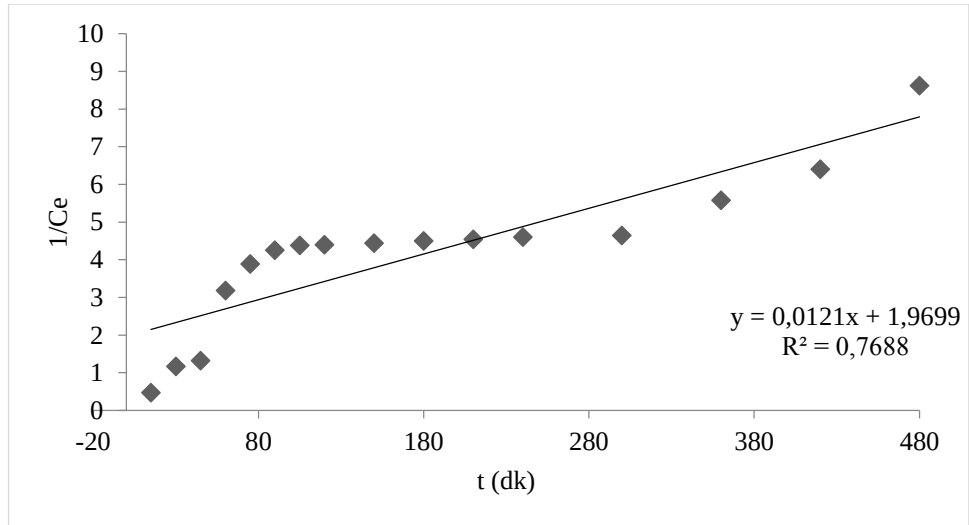
Şekil 4.17. Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 2. derece reaksiyon kinetiği grafiği



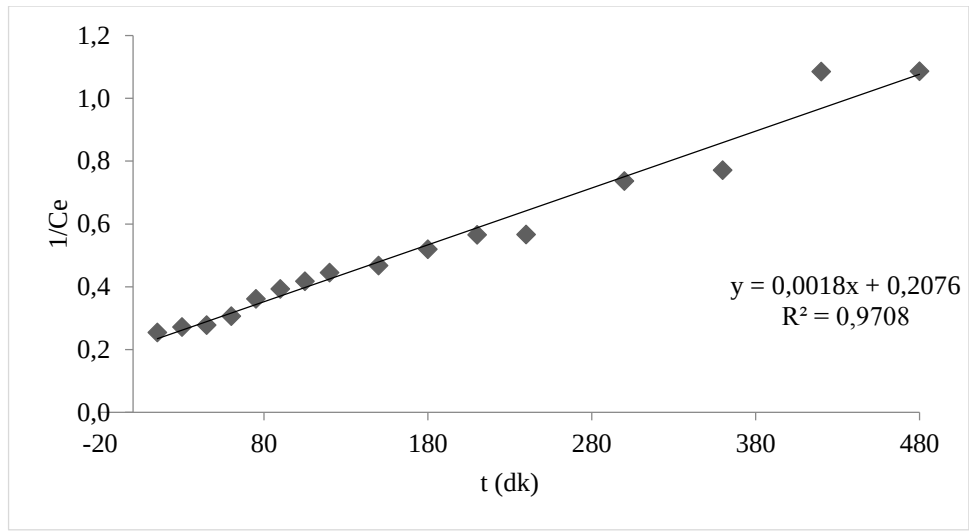
Şekil 4.18. Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 2. derece reaksiyon kinetiği grafiği



Şekil 4.19. Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 2. derece reaksiyon kinetiği grafiği



Şekil 4.20. Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 2. derece reaksiyon kinetiği grafiği



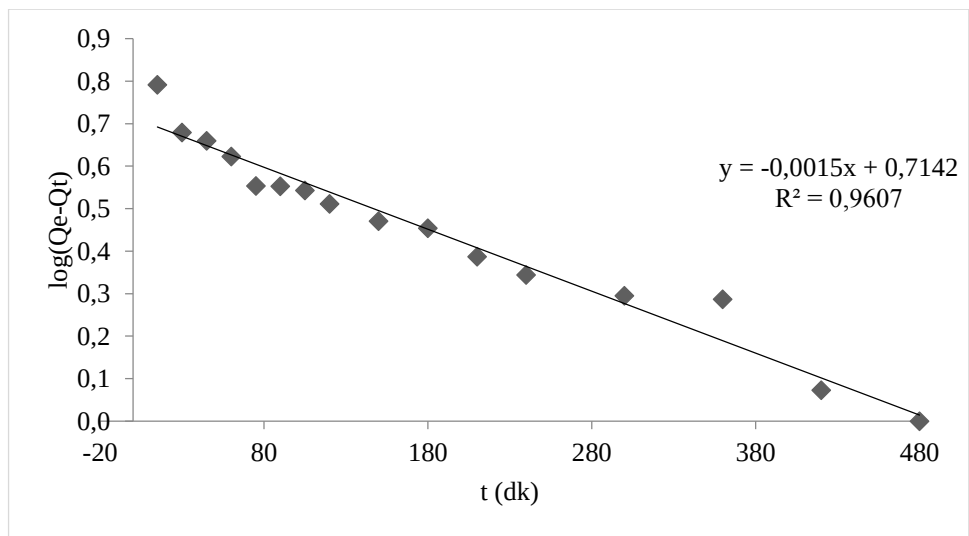
Şekil 4.21. Zn^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait 2. derece reaksiyon kinetiği grafiği

4.2.5. Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli

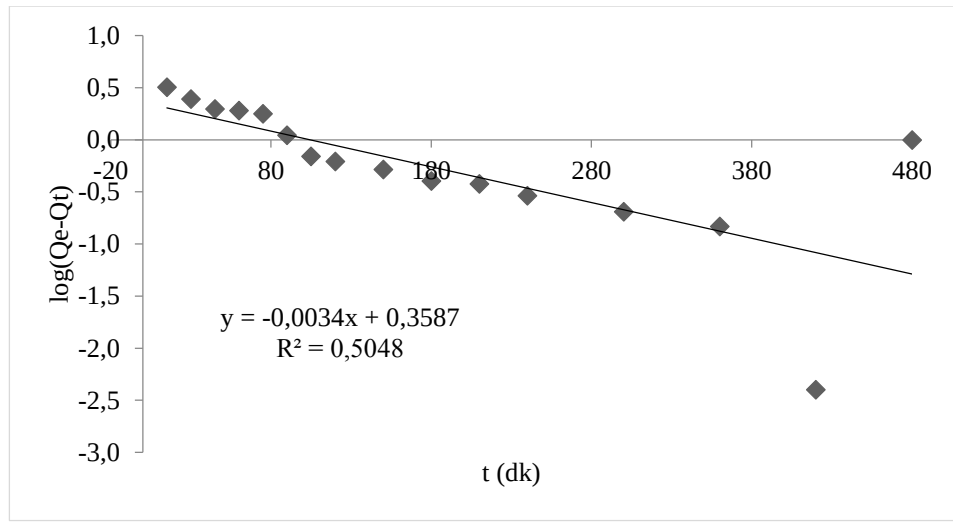
2.13 numaralı eşitlik kullanılarak yalancı birinci derece hız verileri hesaplanmıştır.

t 'ye karşılık $\log(Q_e - Q_t)$ değerleri yerlerine konularak bir grafik çizilmiş ve grafikten düz bir doğru elde edilmiştir. Bu doğrunun denklemindeki eğimden Q_e , kesiminden de hız sabiti k_1 'in değerleri belirlenmiştir.

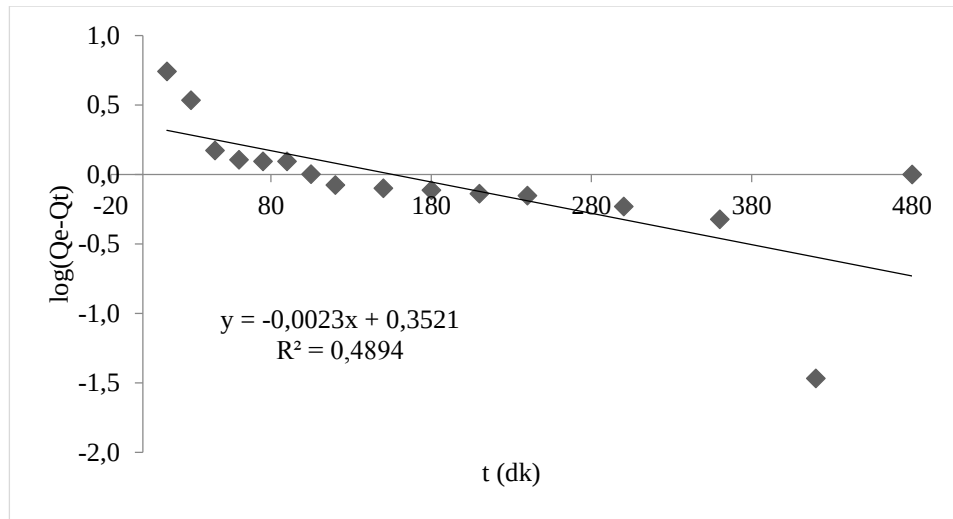
Şekil 4.22-4.26'da Doğantarla tüfü üzerinde adsorpsiyonu incelenen metal iyonları için, $\log(Q_e - Q_t)$ ile t arasında çizilmiş olan grafikler görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.



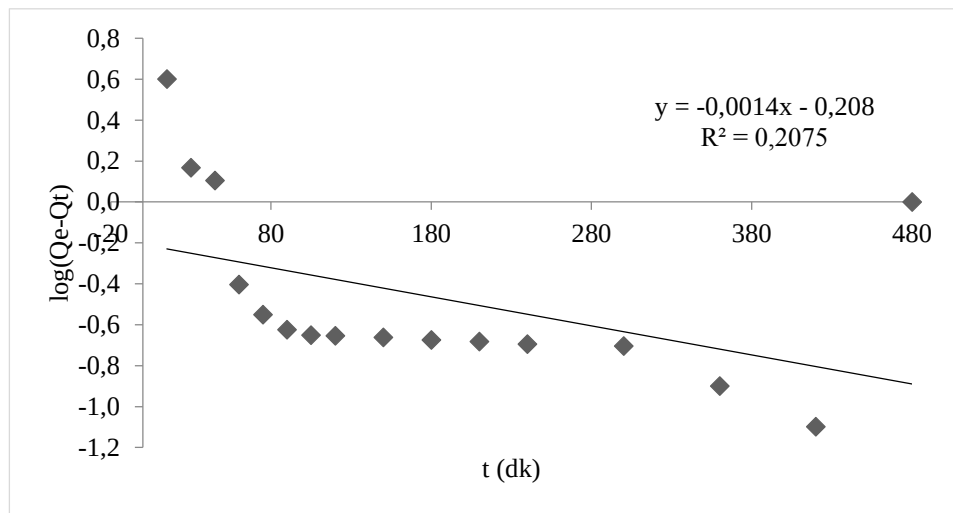
Şekil 4.22. Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait yalancı 1. derece reaksiyon kinetiği grafiği



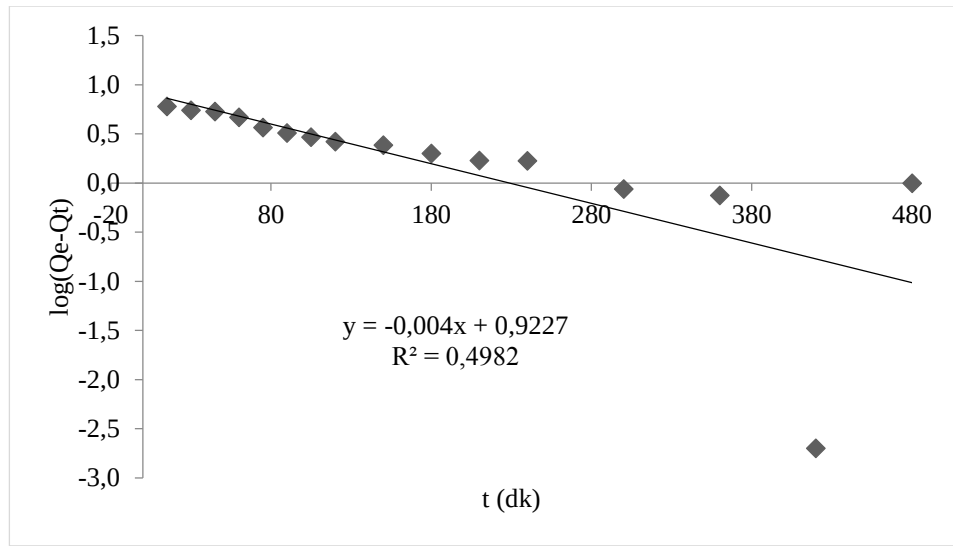
Şekil 4.23. Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait yalancı 1. derece reaksiyon kinetiği grafiği



Şekil 4.24. Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait yalancı 1. derece reaksiyon kinetiği grafiği



Şekil 4.25. Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait yalancı 1. derece reaksiyon kinetiği grafiği



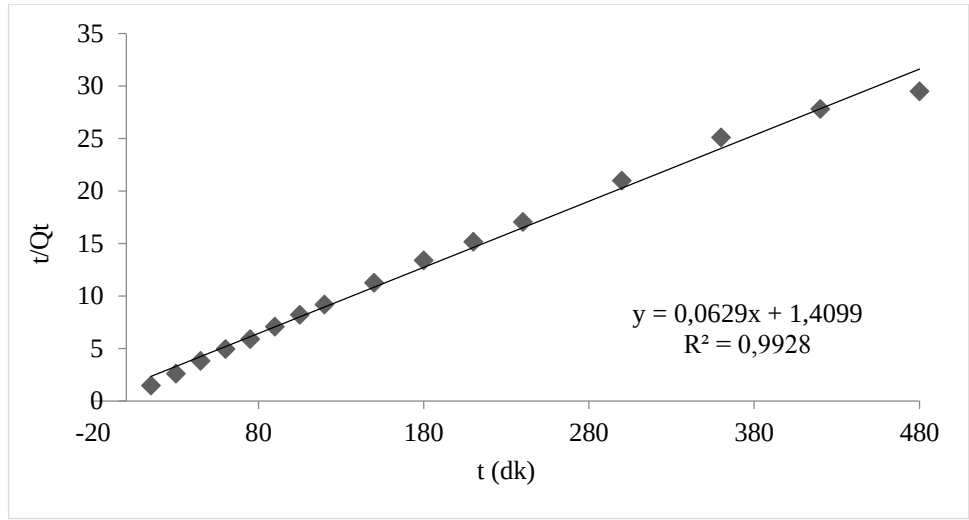
Şekil 4.26. Zn^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait yalancı 1. derece reaksiyon kinetiği grafiği

4.2.6. Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli

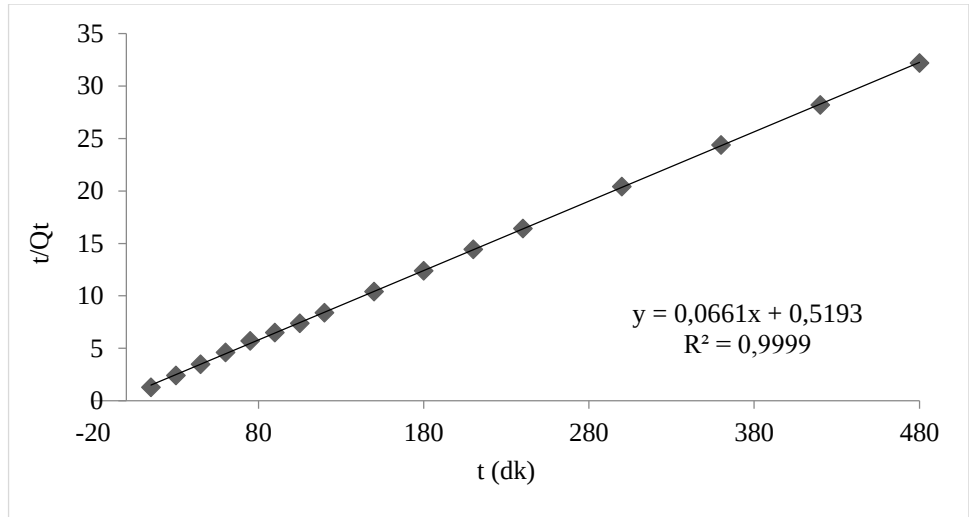
2.14 numaralı eşitlik kullanılarak yalancı birinci derece hız verileri hesaplanmıştır.

t 'ye karşılık t/Q_t değerleri yerlerine konularak bir grafik çizilmiş ve grafikten düz bir doğru elde edilmiştir. Bu doğrunun denklemindeki eğimden Q_e , kesiminden de hız sabiti k_2 'nin değerleri belirlenmiştir.

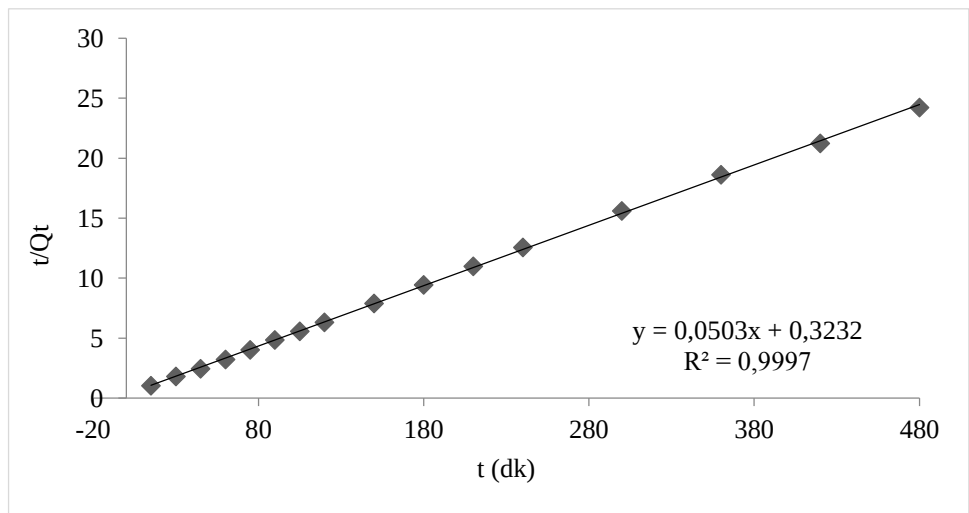
Şekil 4.27-4.31'de Doğantarla tüfü üzerinde adsorpsiyonu incelenen metal iyonları için, t/Q_t ile t arasında çizilmiş olan grafikler görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.



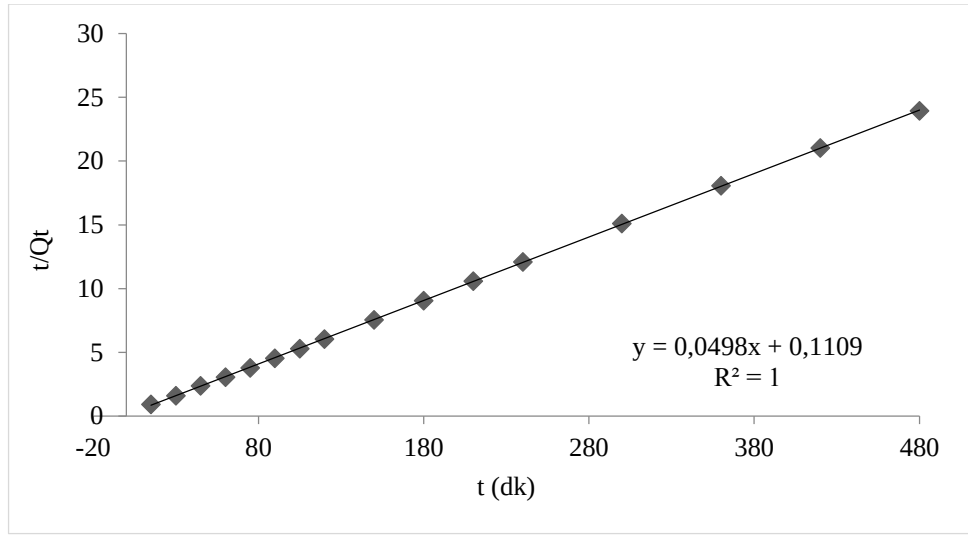
Şekil 4.27. Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait yalancı 2. derece reaksiyon kinetiği grafiği



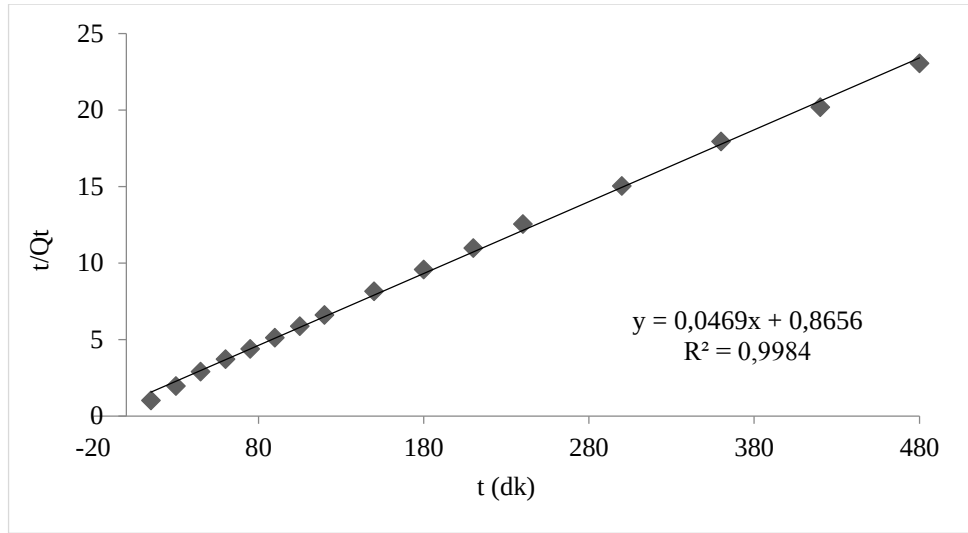
Şekil 4.28. Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait yalancı 2. derece reaksiyon kinetiği grafiği



Şekil 4.29. Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait yalancı 2. derece reaksiyon kinetiği grafiği



Şekil 4.30. Pb²⁺ iyonunun adsorpsiyonuna ait yalancı 2. derece reaksiyon kinetiği grafiği



Şekil 4.31. Zn²⁺ iyonunun adsorpsiyonuna ait yalancı 2. derece reaksiyon kinetiği grafiği

Adsorpsiyon kinetiğinin daha iyi anlaşılması için partiküli difüzyon modeli, sıfırıncı derece kinetik modeli, birinci derece kinetik modeli, ikinci derece kinetik modeli, yalancı birinci derece kinetik modeli ve yalancı ikinci derece kinetik modeli gibi kinetik modeller kullanılarak yukarıdaki grafikler elde edilmiştir.

Elde edilen bu grafiklere göre her modele ait katsayılar hesaplanmış ve bu katsayılar Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ ve Zn²⁺ metal iyonları için Çizelge 4.2’de verilmiştir.

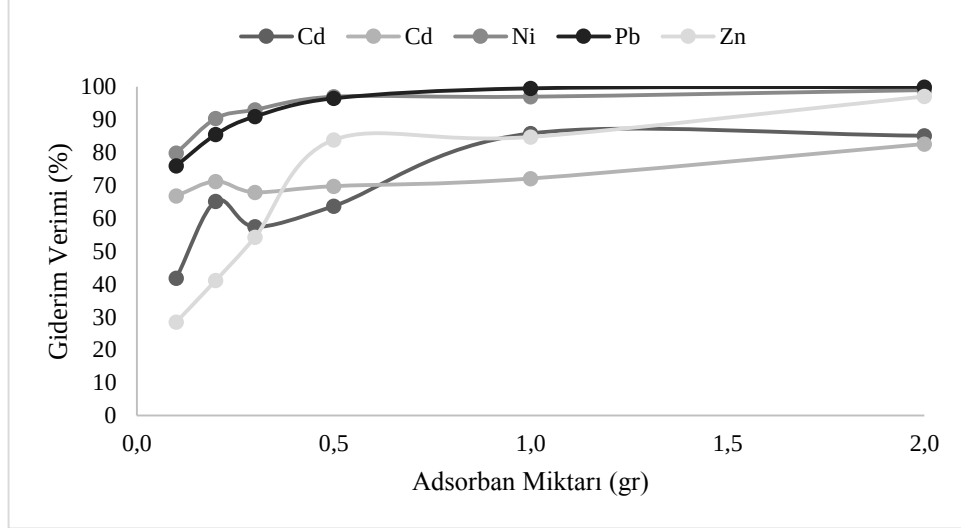
Çizelge 4.2. İncelenen metal iyonları için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları

Metal	Kinetik Model											
	Partiküli Difüzyon		0. Derece		1. Derece		2. Derece		Yalancı 1. Derece		Yalancı 2. Derece	
	Kint (mg/g.dk ^{1/2})	R ²	k (mol/L.dk)	R ²	k (1/dk)	R ²	k (L/mol.dk)	R ²	k ₁ (1/dk)	R ²	k ₂ (g/mg.dk)	R ²
Cd ²⁺	0,2464	0,9564	0,0049	0,8788	0,0014	0,9180	0,0004	0,9057	0,0035	0,9657	0,0028	0,9928
Cu ²⁺	0,1625	0,8086	0,0027	0,6482	0,0037	0,8231	0,0059	0,9501	0,0078	0,5048	0,0661	0,9999
Ni ²⁺	0,1917	0,5783	0,0031	0,4297	0,0029	0,7080	0,0034	0,8805	0,0023	0,4894	0,0503	0,9997
Pb ²⁺	0,1170	0,4048	0,0018	0,2627	0,0036	0,5094	0,0121	0,7688	0,0014	0,2075	0,0498	1,0000
Zn ²⁺	0,3456	0,9538	0,0062	0,8570	0,0031	0,9617	0,0018	0,9708	0,0040	0,4982	0,0469	0,9984

Grafiklerden elde edilen sonuçlara göre çizilen Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ ve Zn²⁺ metal iyonlarının Doğantarla tüfü üzerindeki adsorpsiyonu, yalancı ikinci. derece hız kinetiğine çok iyi uymaktadır. Yalancı 2. derece hız kinetiğine göre elde edilen korelasyon katsayıları, bütün metaller için 0,99’den büyüktür. Diğer kinetik modeller adsorpsiyon kinetiğini tanımlamamaktadır.

4.3. İzoterm Çalışmaları

Bu çalışmada, Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarının Doğantarla tüfü üzerindeki adsorpsiyonuna, adsorbent miktarının etkisi incelenmiştir. Deneysel bulgular Şekil 4.32’de gösterilmiştir.



Şekil 4.32. Adsorban dozu değişimine göre Doğantarla tüfünün metal iyonları adsorpsiyonu değişimi

Adsorpsiyona adsorban dozu değişimi etkilerini incelemek için hazırlanan sentetik numunelerin başlangıç metal konsantrasyonları, pH, sıcaklık ve karıştırma hızları Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Adsorban dozu çalışmaları için hazırlanan numunelerin başlangıç parametreleri

Başlangıç değerleri	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
Sıcaklık (°C)	25	25	25	25	25
Karıştırma hızı (devir/dk)	150	150	150	150	150
Karıştırma süresi (dk)	30	30	45	30	30
C_0 (mg/L)	9,27	6,36	11,66	10,73	12,10
pH	7,63	7,53	7,63	3,15	6,14
Tane boyutu (mesh)	60	18	230	230	230
Adsorban miktarı (gr)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

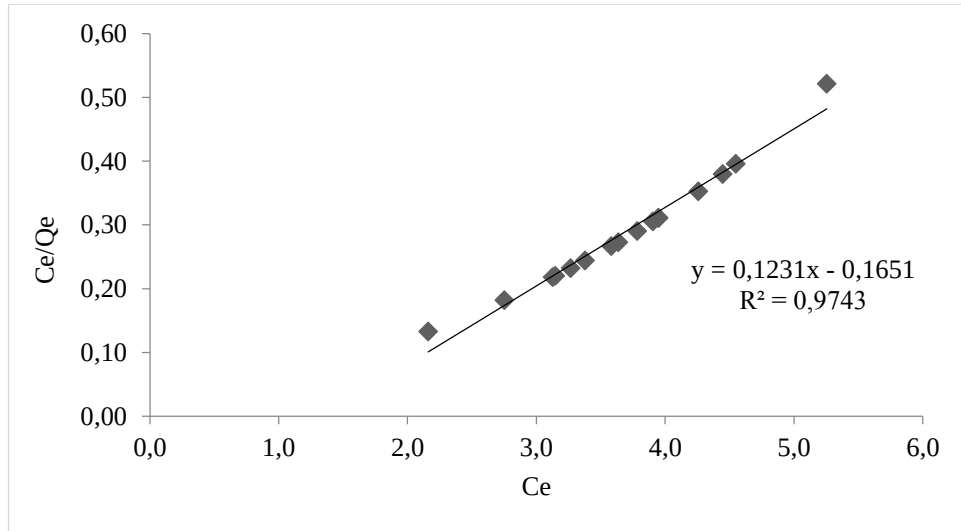
Şekil 4.32’de görüldüğü gibi adsorban miktarı artarken adsorpsiyon da artmakta ve bir pik değerine ulaşmaktadır. Bu değerden sonra ise adsorban miktarının artması adsorpsiyonu etkilememektedir. Adsorban miktarı arttıkça, yüzey alanı arttığı için adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarının adsorpsiyonu için optimum adsorban miktarı 0,5 gram olarak belirlenmiştir.

4.4. Adsorpsiyon İzotermlerinin Deneysel Verilere Uygulanması

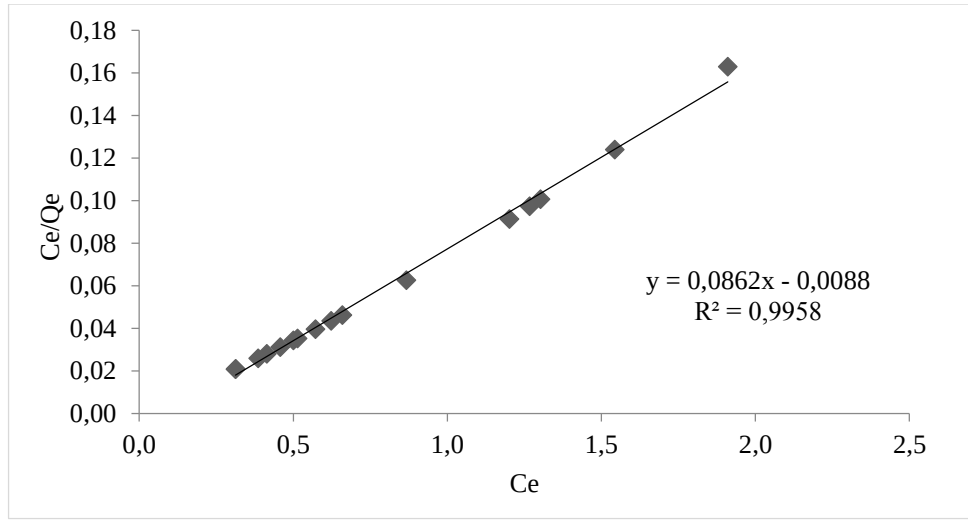
Sorpsiyon izotermi olarak bilinen denge verileri, sorpsiyon sistemlerini modellemek için temel bir gereksinimdir. Bu veriler, adsorbanın kapasitesini veya sistem şartları altında metal iyonunun birim kütlesini çözelti ortamından uzaklaştırmak için gerekli adsorbanın kütlesini bulmayı sağlar. Bu yüzden, ağır metalleri adsorplamak için kullanılacak sorpsiyon sisteminin projelendirilmesinde, denge eğrileri için en uygun modeli bulmak çok önemlidir. Burada, deneylerden elde edilen denge eğrilerine altı değişik izoterm modeli uygulanmıştır; Langmuir, Freundlich, Tempkin, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich ve Brunauer-Emmett-Teller.

4.4.1. Langmuir İzotermi

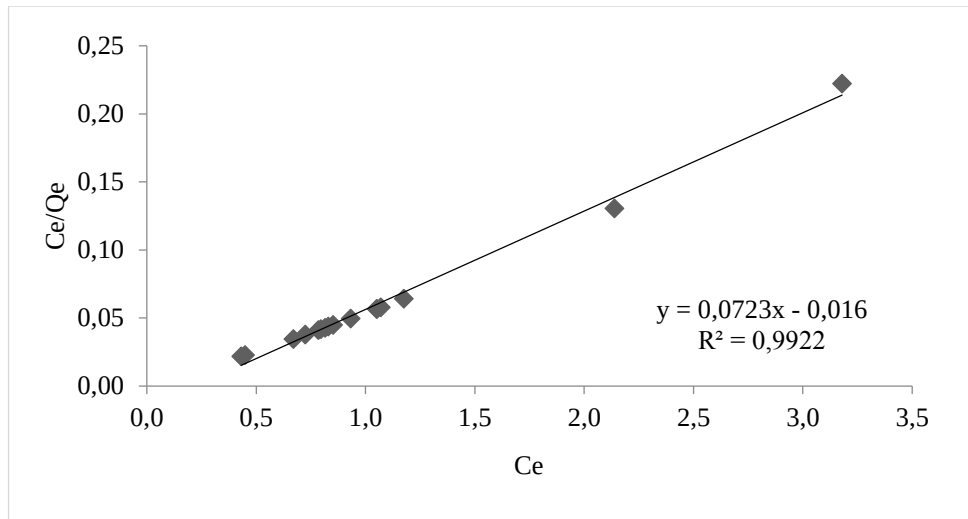
Bölüm 2’de 2.1 numaralı Langmuir denklemine göre hesaplamalar yapılmış ve Langmuir izoterm sabitleri olan K_L ve a_L değerleri bulunmuştur. Şekil 4.33-4.37’de, incelenen iyonlar için C_e/Q_e ile C_e arasında çizilen grafikler verilmiştir. Adsorpsiyon çalışması yapılan tüm metal iyonlarının, hesaplanan izoterm sabitleri, Çizelge 4.4’te verilmiştir.



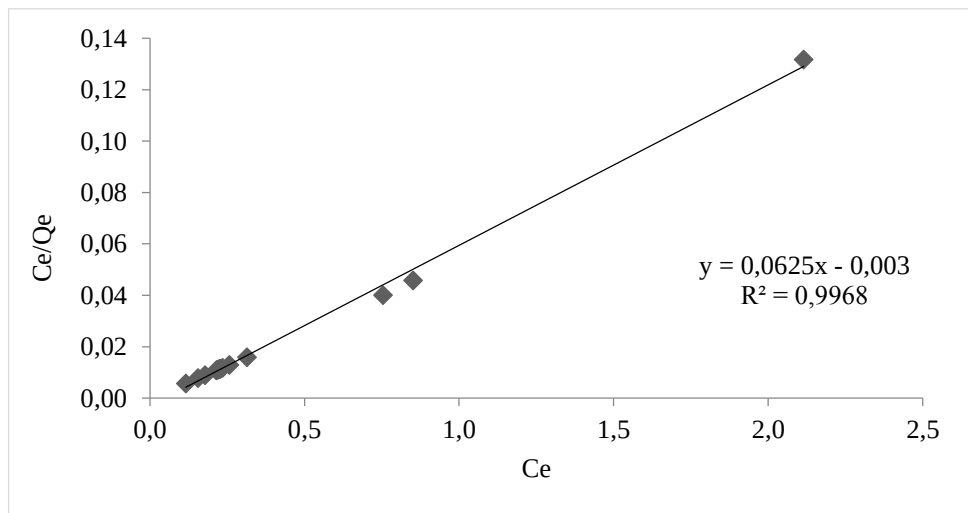
Şekil 4.33. Doğanlarla tüfü üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi



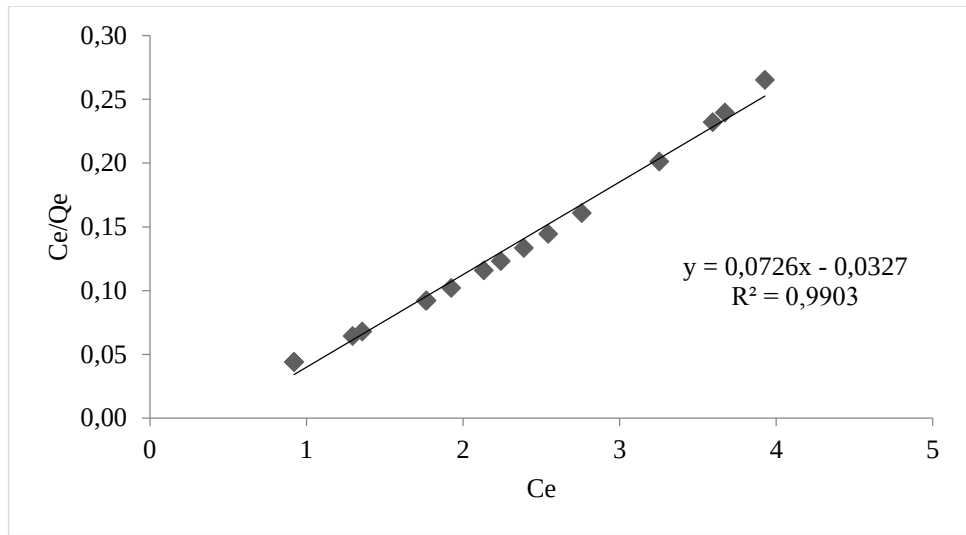
Şekil 4.34. Doğanlarla tüfü üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi



Şekil 4.35. Doğanlarla tüfün üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi



Şekil 4.36. Doğanlarla tüfü üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi

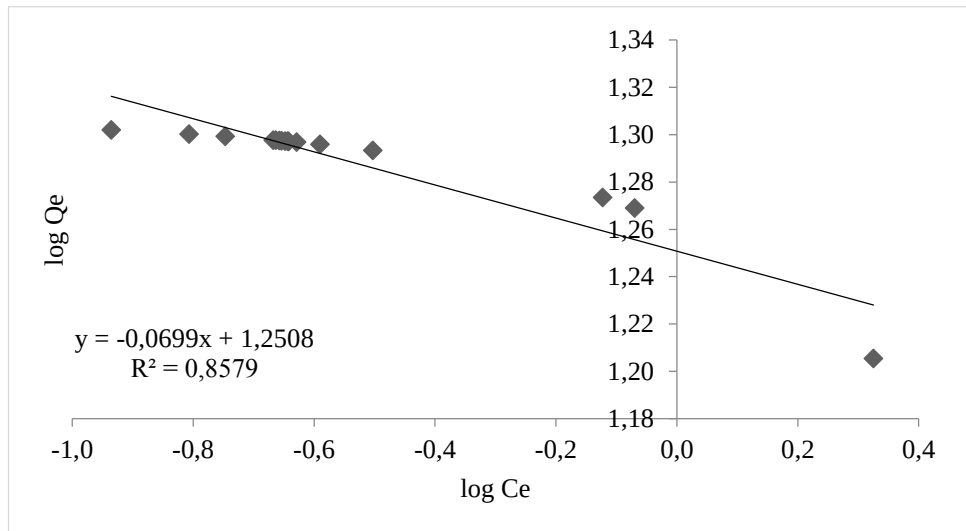


Şekil 4.37. Doğanlar tüfü üzerinde Zn^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi

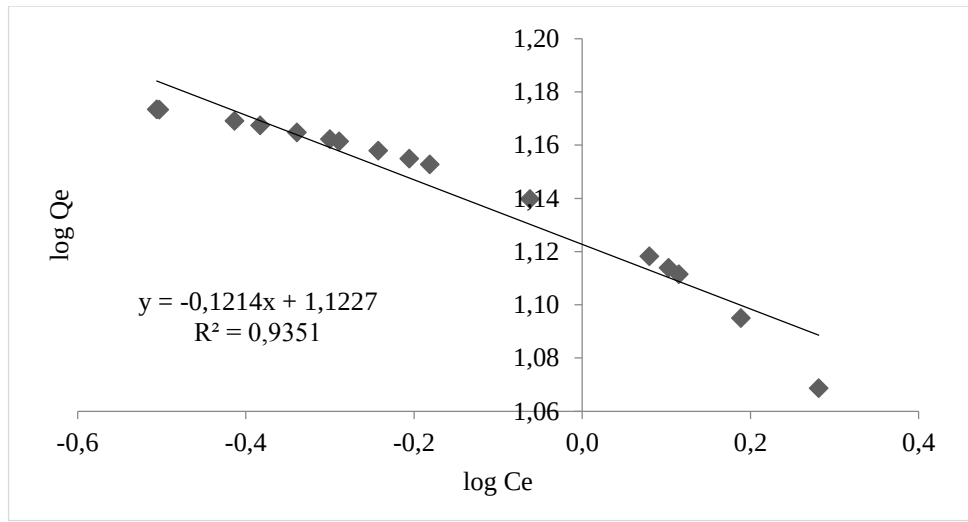
Şekil 4.33-4.37'den görüldüğü gibi deneysel veriler, Langmuir modeli ile uyum sağlamaktadır.

4.4.2. Freundlich İzotermi

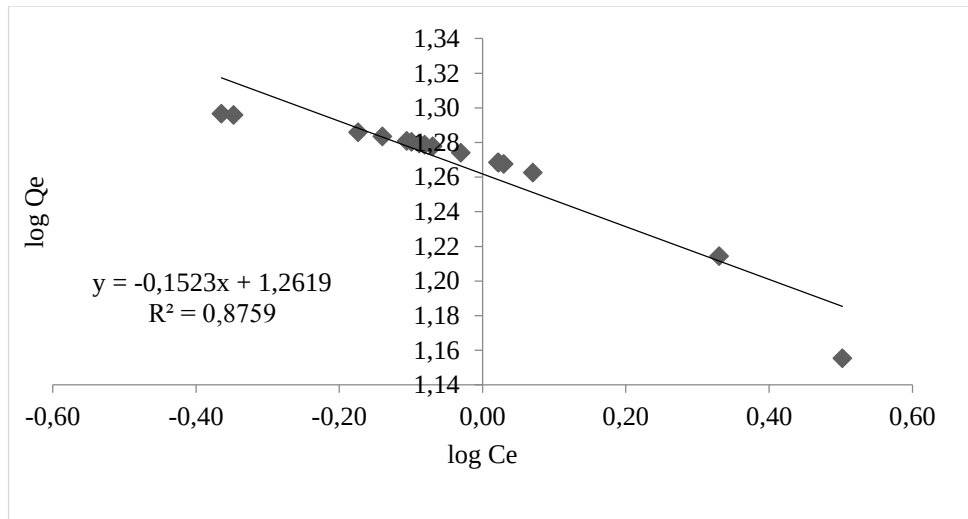
Bölüm 2'de 2.3-2.4 numaralı eşitlikler kullanılarak Freundlich sabitleri hesaplanmıştır. Şekil 4.38-4.42'de $\log Q_e$ ile $\log C_e$ arasında çizilen grafikler görülmektedir. Bu grafiklerden bulunan sabitler Çizelge 4.4'te verilmiştir.



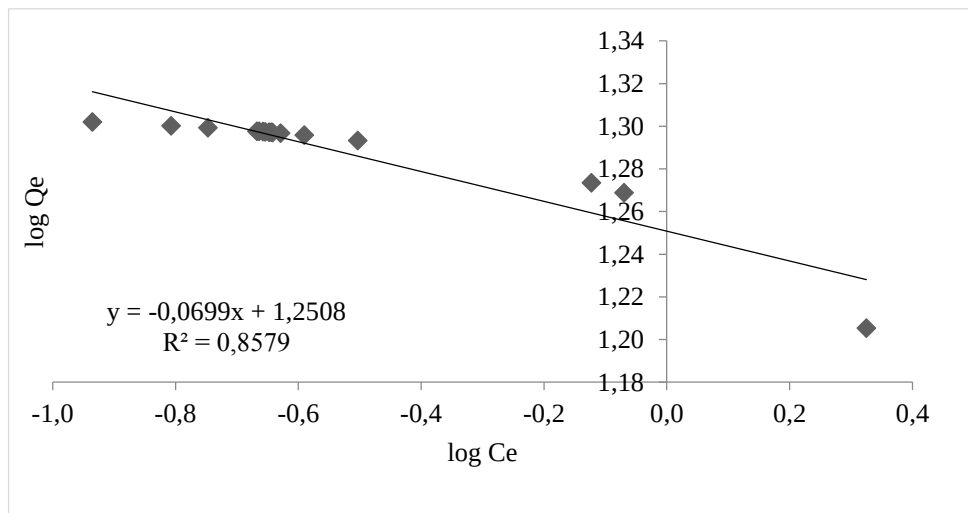
Şekil 4.38. Doğanlar tüfü üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi



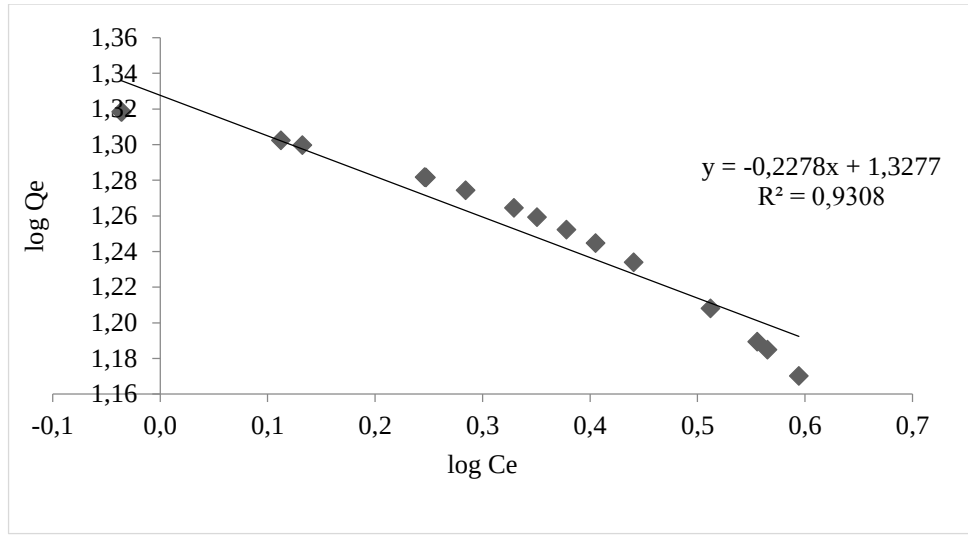
Şekil 4.39. Doğantarla tüfü üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi



Şekil 4.40. Doğantarla tüfü üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi



Şekil 4.41. Doğantarla tüfü üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi

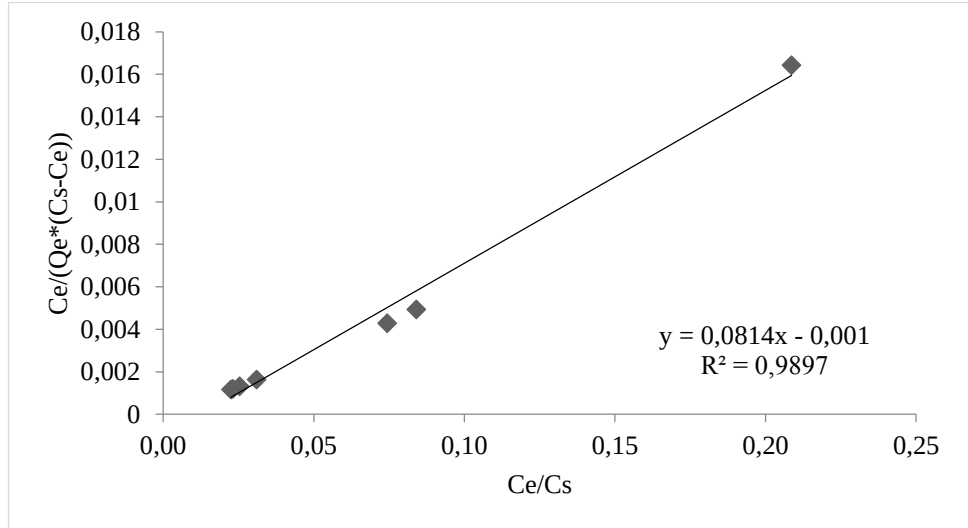


Şekil 4.42. Doğanlarla tufü üzerinde Zn^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi

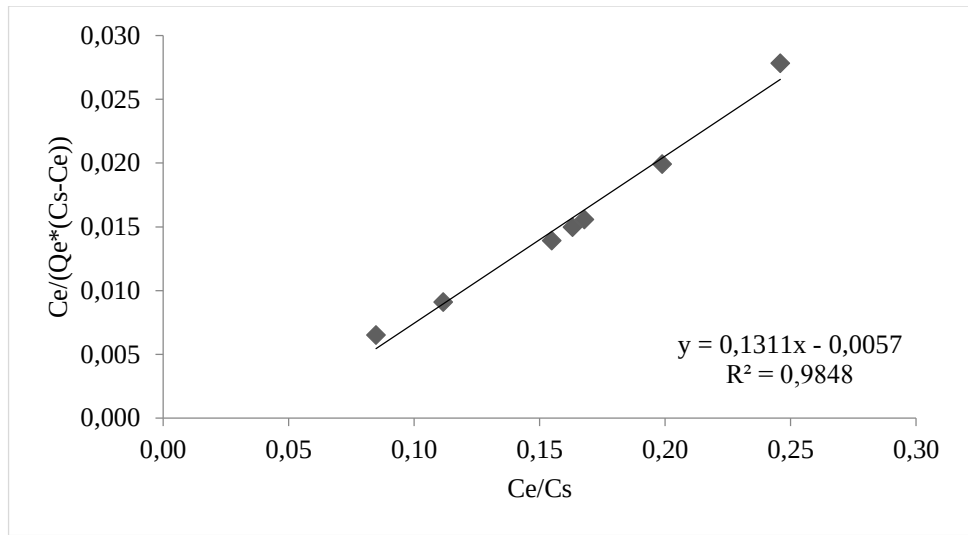
Şekil 4.38-4.42’de görüldüğü gibi deneysel veriler, Freundlich modeliyle de uyum sağlamaktadır.

4.4.3. Brunauer-Emmett-Teller İzotermi

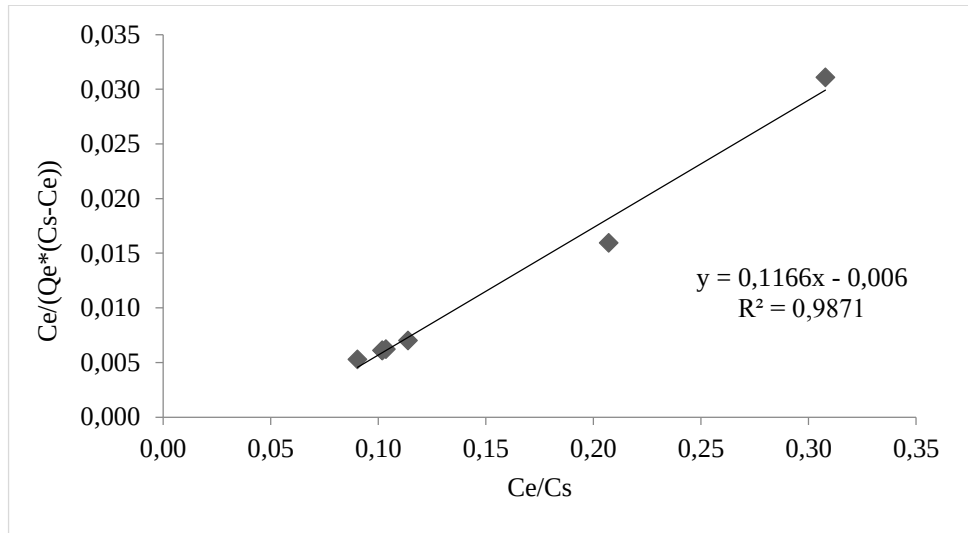
Tüm metal iyonları için 2.5 ve 2.6 eşitliklerine göre hesaplanan $C_e/(Q_e \cdot (C_s - C_e))$ ve C_e/C_s değerleri arasında çizilen grafikler Şekil 4.43-4.47’de ve grafiklerden bulunan sabitler Çizelge 4.4’te verilmiştir.



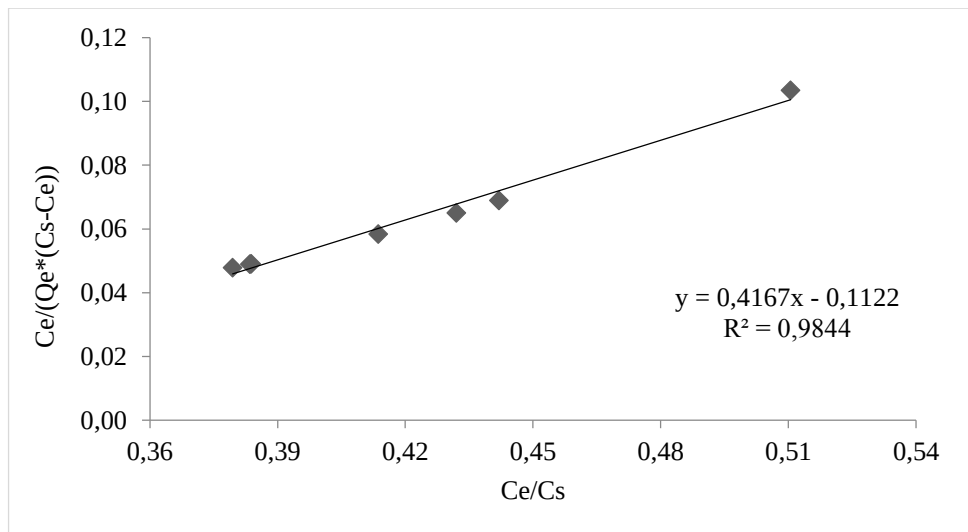
Şekil 4.43. Doğanlarla tufü üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için BET İzotermi



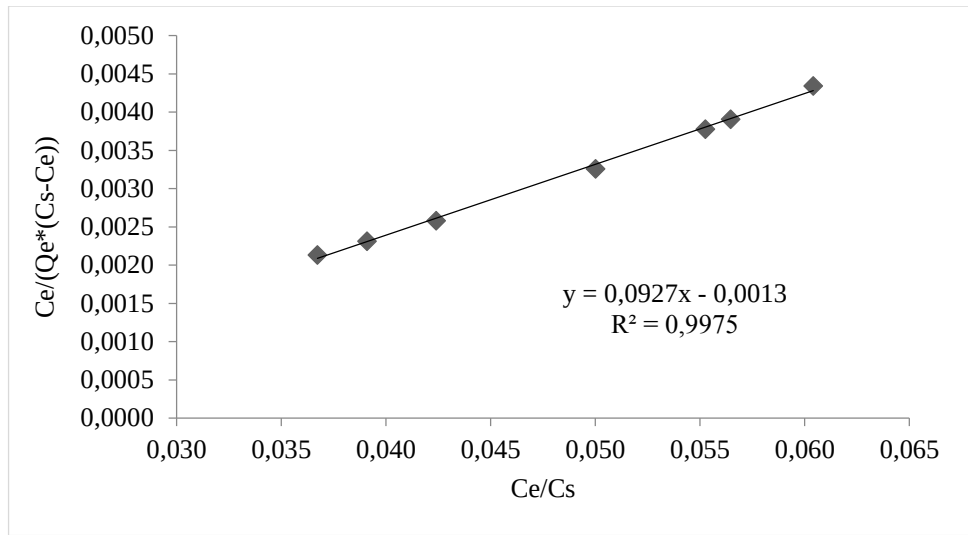
Şekil 4.44. Doğantarla tüfü üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için BET İzotermi



Şekil 4.45. Doğantarla tüfü üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için BET İzotermi



Şekil 4.46. Doğantarla tüfü üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için BET İzotermi

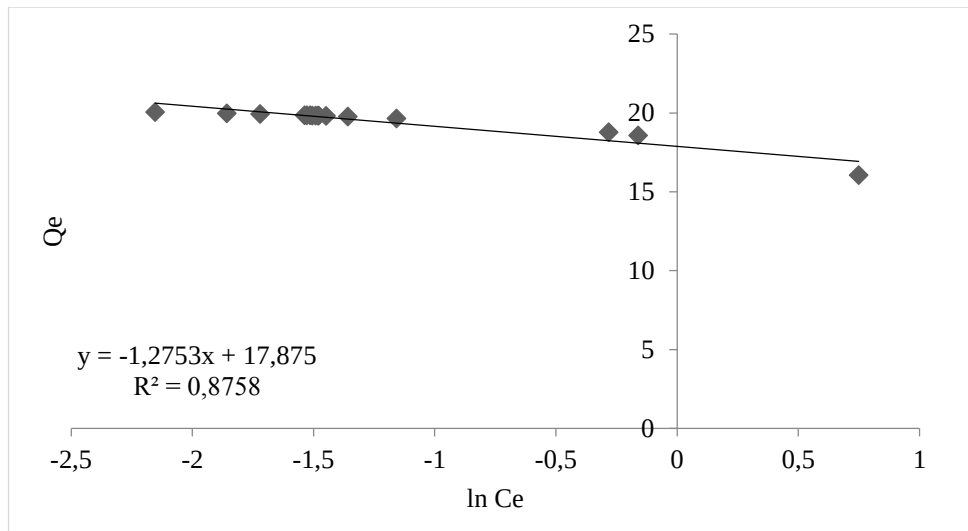


Şekil 4.47. Doğantarla tüfü üzerinde Zn^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için BET İzotermi

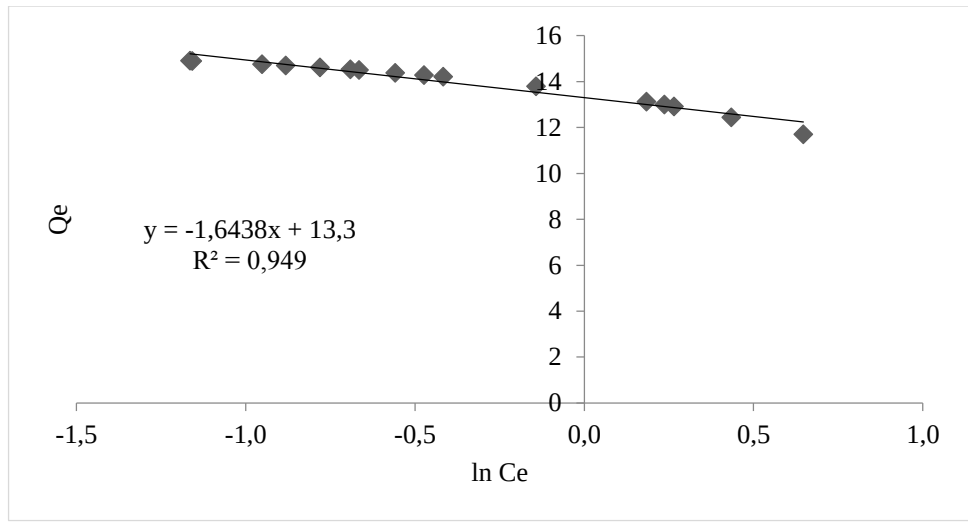
Şekil 4.43-4.47’de görüldüğü gibi deneysel veriler, Zn^{2+} iyonu harici veriler Brunauer-Emmett-Teller modeli ile pek uyum sağlamamaktadır. Zn^{2+} iyonu verilerinin Redlich-Peterson modeline gösterdiği uyumlulukla birebir aynı uyumluluğu Brunauer-Emmett-Teller izotermine göstermektedir.

4.4.4. Tempkin İzotermi

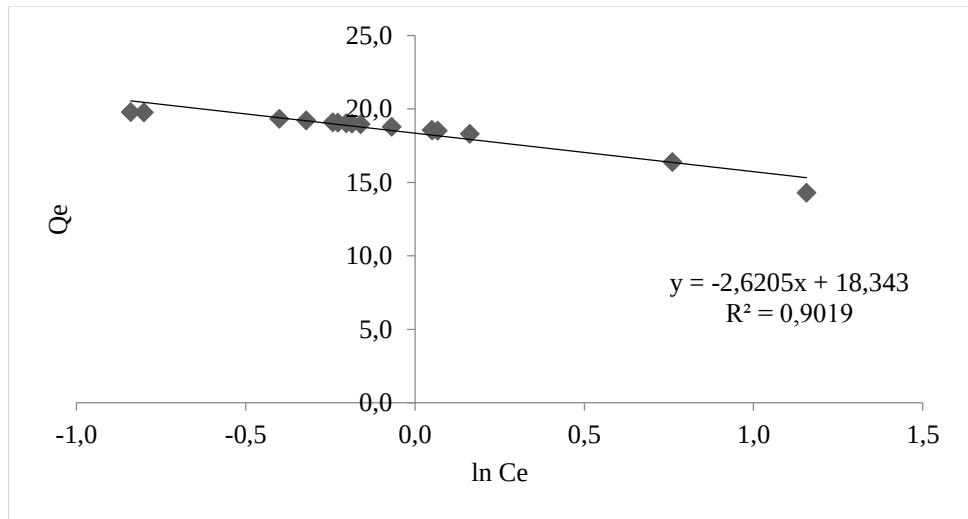
2.7 ve 2.8 numaralı eşitlikler kullanılarak Tempkin sabitleri; A ve B hesaplanmıştır. Sabitleri bulmak için Q_e ile $\ln C_e$ arasında çizilen grafikler Şekil 4.48-4.52’de ve grafiklerden bulunan sabitler Çizelge 4.4’te verilmiştir.



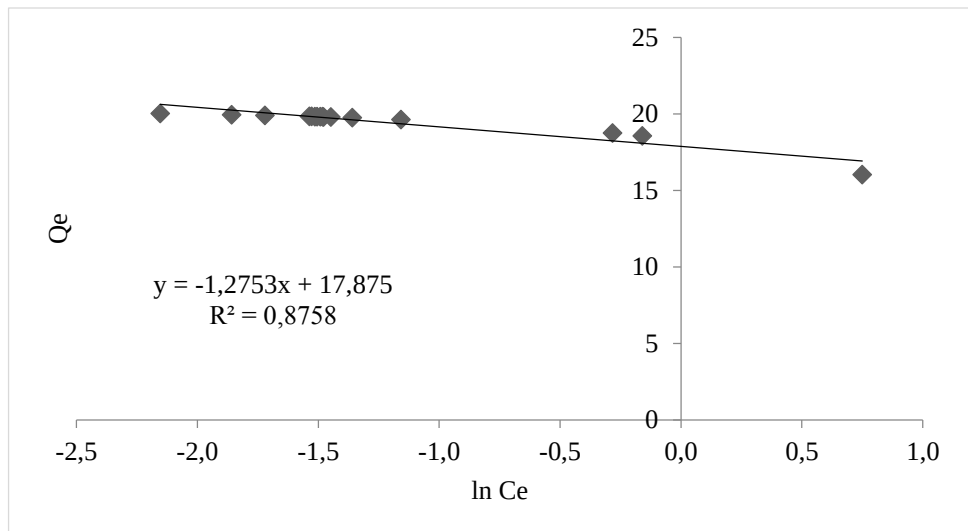
Şekil 4.48. Doğantarla tüfü üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Tempkin İzotermi



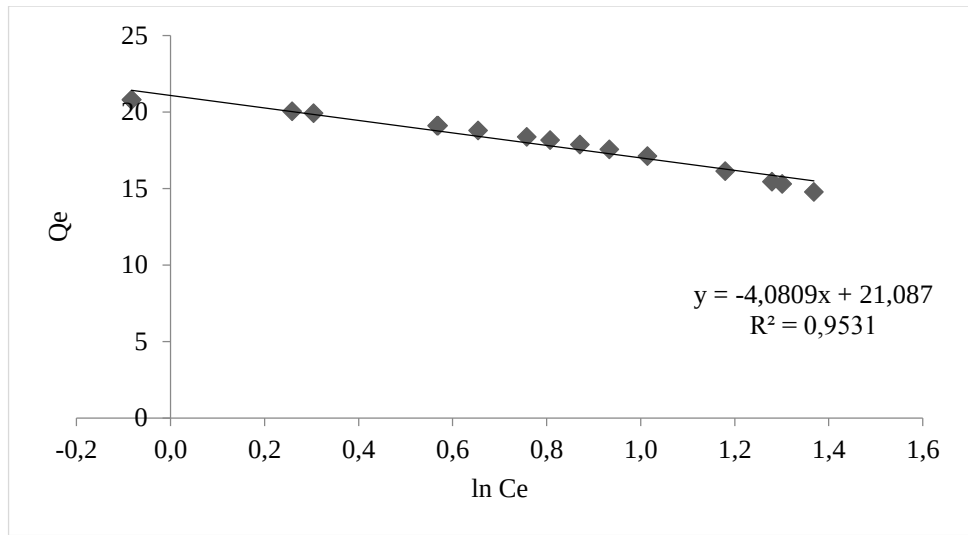
Şekil 4.49. Doğanlarla tufü üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Tempkin İzotermi



Şekil 4.50. Doğanlarla tufü üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Tempkin İzotermi



Şekil 4.51. Doğanlarla tufü üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Tempkin İzotermi

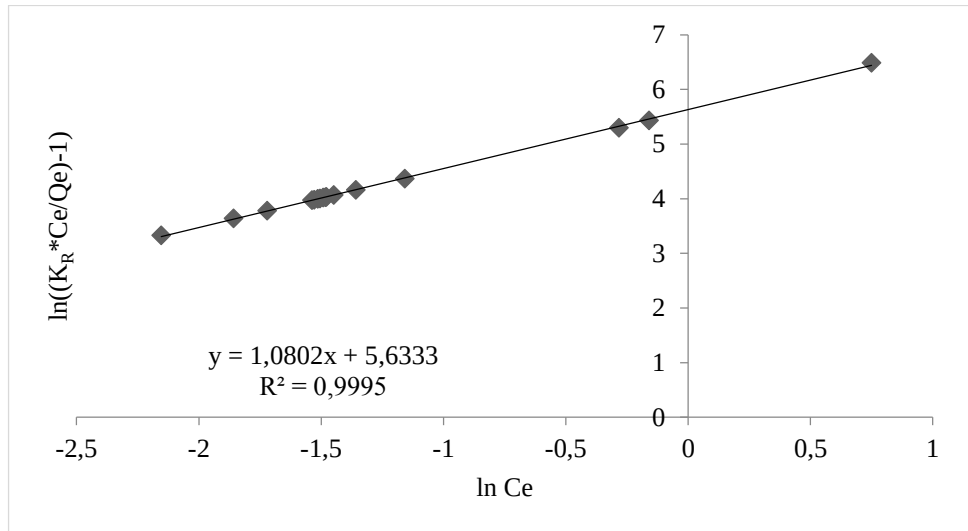


Şekil 4.52. Doğanlarla tüfü üzerinde Zn^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Tempkin İzotermi

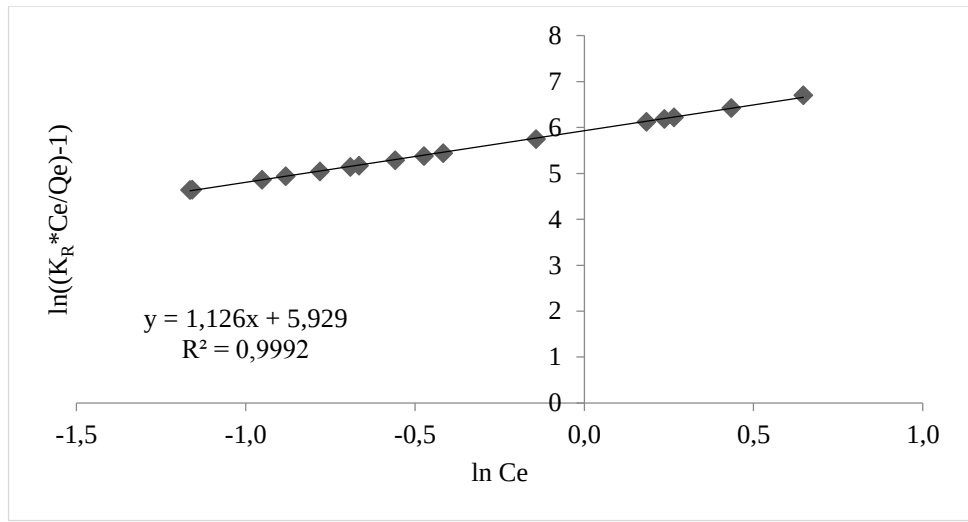
Şekil 4.48-4.52'den görüldüğü gibi deneysel veriler, Tempkin modeli ile pek uyum sağlamamaktadır.

4.4.5. Redlich-Peterson İzotermi

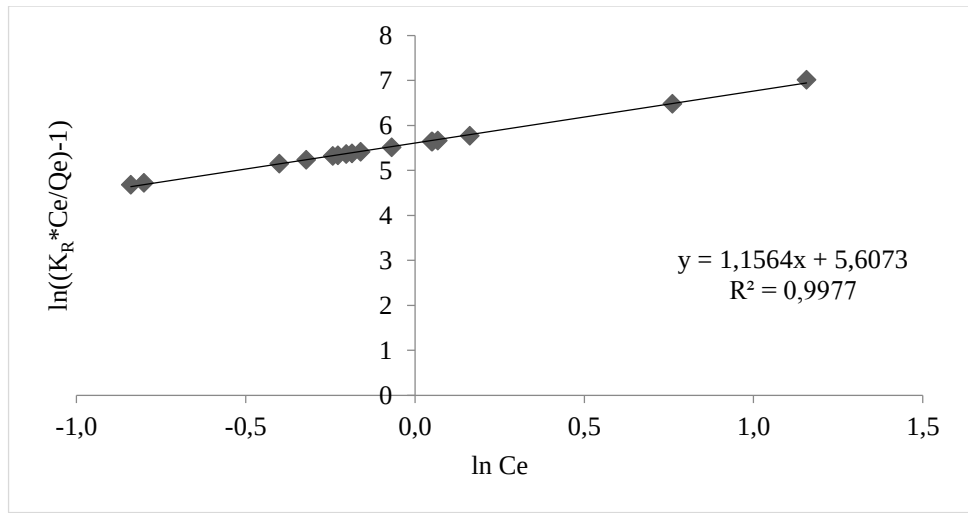
Eşitlikler 2.9 ve 2.10 kullanılarak Redlich-Peterson sabitleri; K_R , a_R ve b hesaplanmıştır. Sabitleri bulmak için $\ln((K_R \cdot C_e / Q_e) - 1)$ ile $\ln C_e$ arasında çizilen grafikler Şekil 4.53-4.57'de ve grafiklerden bulunan sabitler Çizelge 4.4'te verilmiştir.



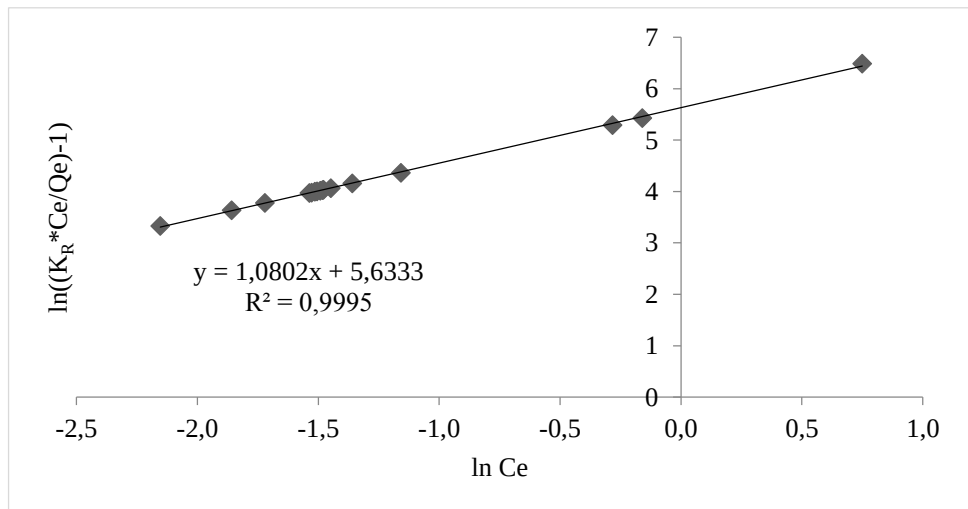
Şekil 4.53. Doğanlarla tüfü üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Redlich-Peterson İzotermi



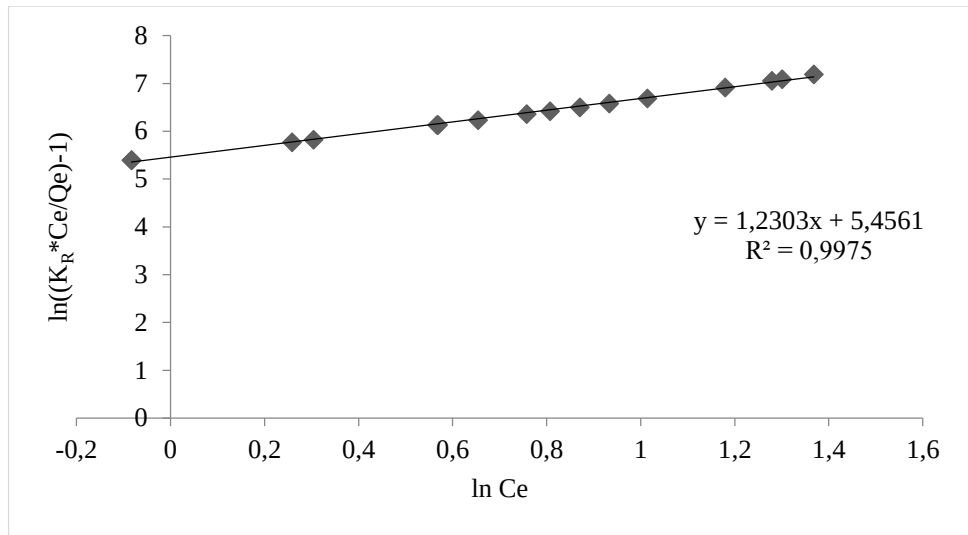
Şekil 4.54. Doğanlarla tüfü üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Redlich-Peterson İzotermi



Şekil 4.55. Doğanlarla tüfü üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Redlich-Peterson İzotermi



Şekil 4.56. Doğanlarla tüfü üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Redlich-Peterson İzotermi

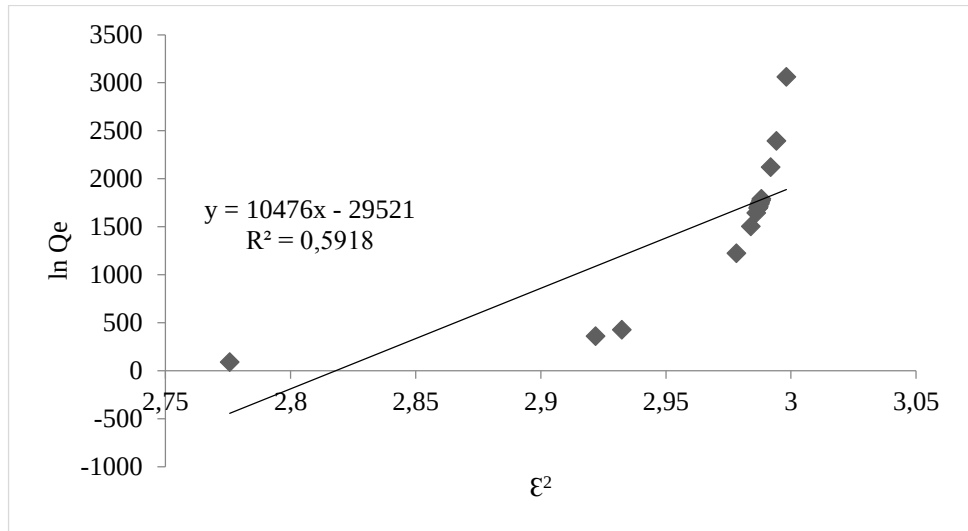


Şekil 4.57. Doğanlarla tüfü üzerinde Zn^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Redlich-Peterson İzotermi

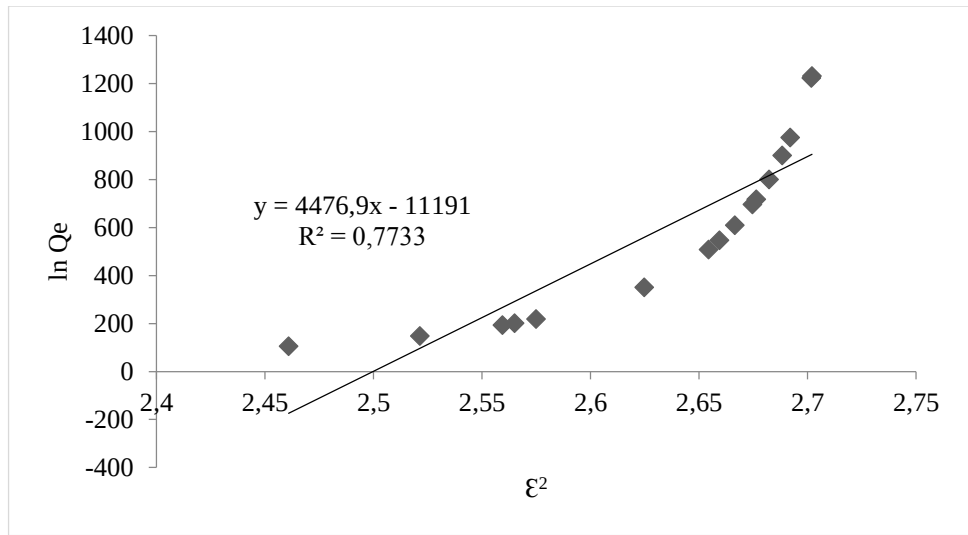
Şekil 4.53-4.57’de görüldüğü gibi deneysel veriler, Redlich-Peterson modeli ile tam uyum sağlamaktadır.

4.4.6. Dubinin- Radushkevich İzotermi

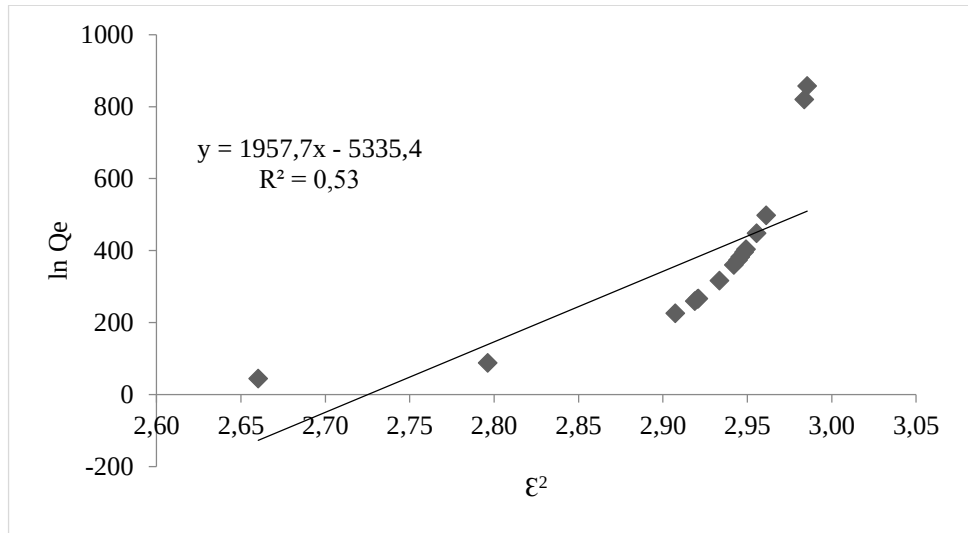
Tüm metal iyonları için 2.11 ve 2.12 eşitliklerine göre hesaplanan ϵ^2 ve $\ln Q_e$ değerleri arasında çizilen grafikler Şekil 4.58-4.64’te ve grafiklerden bulunan sabitler Çizelge 4.4’te verilmiştir.



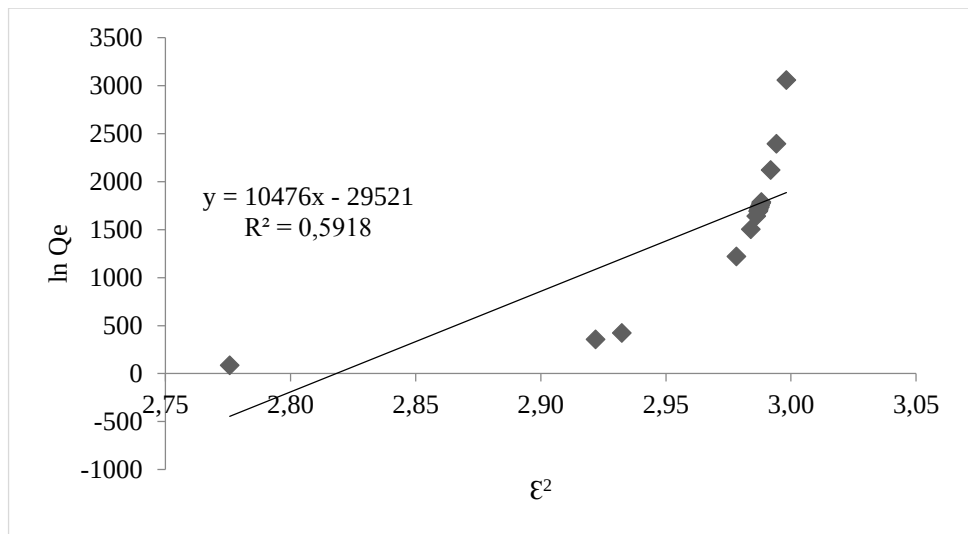
Şekil 4.58. Doğanlarla tüfü üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için DR İzotermi



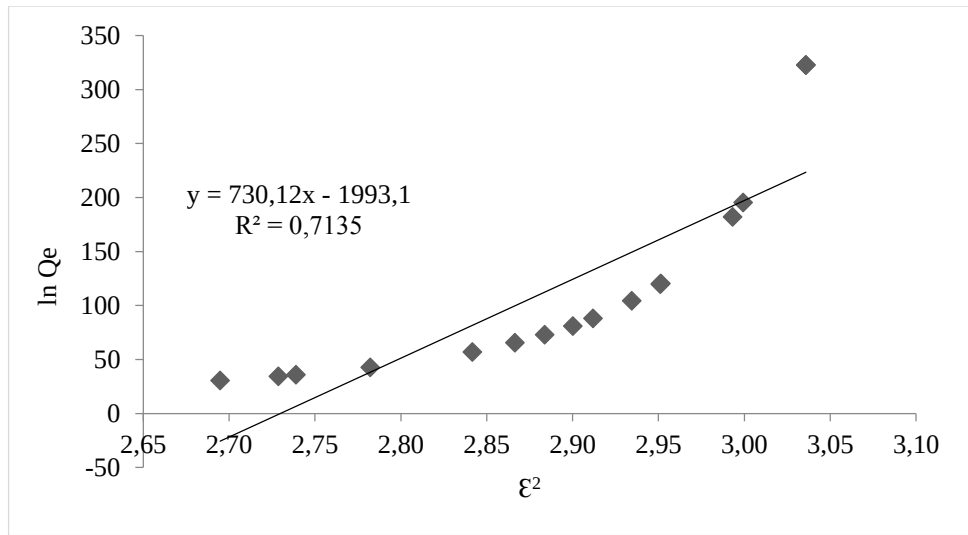
Şekil 4.59. Doğantarla tüfü üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için DR İzotermi



Şekil 4.60. Doğantarla tüfü üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için DR İzotermi



Şekil 4.61. Doğantarla tüfü üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için DR İzotermi



Şekil 4.62. Doğantarla tüfü üzerinde Zn^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için DR İzotermi

Şekil 4.58-4.62’de görüldüğü gibi deneysel veriler, Dubinin-Radushkevich modeli ile pek uyum sağlamamaktadır.

Çizelge 4.4’ten, Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonları için Langmuir denkleminin korelasyon katsayılarının 0,97’den büyük olduğu görülmektedir. Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının adsorpsiyon dengeleri Langmuir denklemine çok iyi uyum sağlamaktadır. Langmuir izoterminin uygunluğu, adsorbanın yüzeyindeki sorpsiyon sitelerinin homojen olduğunu gösterir. Tüm metal iyonları için tek tabaka doyma kapasitelerinin (Q_{max}) yüksek olduğu görülür. Doğantarla tüfünün Ni^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını adsorplama kapasitesi yüksektir.

Çizelge 4.4. Metal iyonları için Langmuir, Freundlich, Tempkin, Redlich-Peterson, DR ve BET izotermlerine ait sonuçlar

İzoterm modelleri	Parametreler	Metal iyonları				
		Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
Langmuir	Q _{max} (mg/g)	12,000	16,000	8,1235	18,308	13,774
	R _L (L/mg)	0,0011	0,0003	0,0158	0,0016	0,0029
	R ²	0,9958	0,9968	0,9743	0,9922	0,9903
Freundlich	K _F ((mg/g)(L/mg)(1/n))	13,265	17,816	25,846	18,277	21,267
	n	8,2372	14,306	1,8961	6,5660	4,3898
	R ²	0,9351	0,8579	0,9493	0,8759	0,9308
Tempkin	A _T (L/g)	1,1316	1,0740	1,3686	1,1536	1,2135
	B _T	14,866	19,161	3,5189	9,3249	5,9879
	R ²	0,9490	0,8758	0,9781	0,9019	0,9531
Redlich-Peterson	K _R (L/g)	5000,0	5000,0	5000,0	5000,0	10000
	a _R (L/mg)	375,78	279,58	193,00	272,41	468,06
	b	1,1260	1,0802	1,5286	1,1564	1,2278
	R ²	0,9992	0,9995	0,9937	0,9977	0,9975
DR	Q _S	-	-	4,9E ⁺¹²⁴	-	-
	E ²	148,90	359,97	23,578	226,12	323,20
	R ²	0,7733	0,5918	0,7993	0,5300	0,7135
BET	C _{BET}	24,000	82,400	4,7139	20,433	4,9269
	Q _S	7,3099	12,136	1,8907	8,1566	2,5562
	R ²	0,9848	0,9897	0,9844	0,9871	0,9975

Çizelge 4.4'ten görüldüğü gibi, metal iyonlarının adsorpsiyon dengeleri Freundlich izotermine pek uymamaktadır. Freundlich izotermi, heterojen yüzey enerji sistemleri için kullanılır. Freundlich denklemindeki K_F sabiti, adsorpsiyondaki bağ mukavemetinin bir ölçüsüdür. K_F değeri büyük olan iyonlara karşı Doğantarla tufünün ilgisi daha fazladır. Cd²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının K_F değeri diğerlerinden daha büyüktür, bu yüzden Doğantarla tufünün bu iyonlara karşı afinitesi fazladır. n değerinin 1 den büyük olması, adsorpsiyonun uygun olduğunu gösterir. Bu duruma göre, adsorpsiyonları incelenen bütün iyonlar, Doğantarla tufü üzerinde uygun bir adsorpsiyon davranışı göstermektedir.

Langmuir izotermi ile tanımlanabilen Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ ve Zn²⁺ metal iyonları aynı zamanda Tempkin izotermine de uyum sağlamaktadır.

Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ ve Zn²⁺ metal iyonlarının hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uyum sağlaması nedeniyle, bu iki izoterm arasında ayırım yapılabilmesini sağlayan Redlich-Peterson izotermiyle adsorpsiyon dengeleri karşılaştırılmıştır. Redlich-Peterson izotermine üç sabitinde belirlenmesi (K_R, a_R ve b) zor olduğu için pratik uygulamalarda Langmuir ve Freundlich izotermi gibi kullanılmaktadır. Burada b değeri 0 değerine yaklaştıkça yüksek metal iyonu konsantrasyonlarında izoterm Freundlich modeline uyum sağlarken, b değeri 1 değerine yaklaştığında düşük metal

iyonu konsantrasyonlarında izoterm Langmuir modeline uyum gösterir. Tüm metal iyonlarının b değerinin 1'den büyük olduğu görülmektedir, bu nedenle izoterm düşük metal iyonu konsantrasyonlarında Langmuir denkleminde uyum göstermektedir.

Dubin-Radushkevich denklemi ile hiçbir iyonun izoterm dengesi tanımlanamamaktadır.

Çizelge 4.4'ten, metal iyonları için Brunauer-Emmett-Teller denkleminin korelasyon katsayılarının 0,98'den büyük olduğu görülmektedir. Metal iyonlarının adsorpsiyon dengeleri Langmuir ve Redlich-Peterson denkleminde olduğu gibi BET denkleminde de çok iyi uyum sağlamaktadır.

Çizelge 4.5. Farklı adsorbanlara ait Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri (Kayacan,2007)

Referans/Adsorban	Langmuir İzotermi Sabitleri				Freundlich İzotermi Sabitleri		
	R^2	b (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R_L	R^2	K_F [mg/g(L/mg) ^{1/n}]	n
Buğday kabukları (Bulut ve Aydın 2005)	0,992	0,033	20,83	0,09	0,970	0,53	1,90
Buğday tohumu karbonu (Özer ve Dursun 2006)	0,999	0,978	222,2	-	0,999	122	6,2
Karbon Nanotüp (Wu 2006)	0,992	0,93	39,84	0,05	0,973	16,26	3,43
Aktif Karbon (Tsai et al. 2005)	0,770	4,97	328,3	-	0,951	253,8	- 7,14
Mango ağacı talaşı (Kumara and Kumaran 2005)	0,999	0,1966	142,85	-	0,916	43,9035	3,50
Aktif Karbon (Iqbal and Ashiq 2006)	0,985	247,62x10 ⁵	0,172	-	0,9375	4677,35	1,75

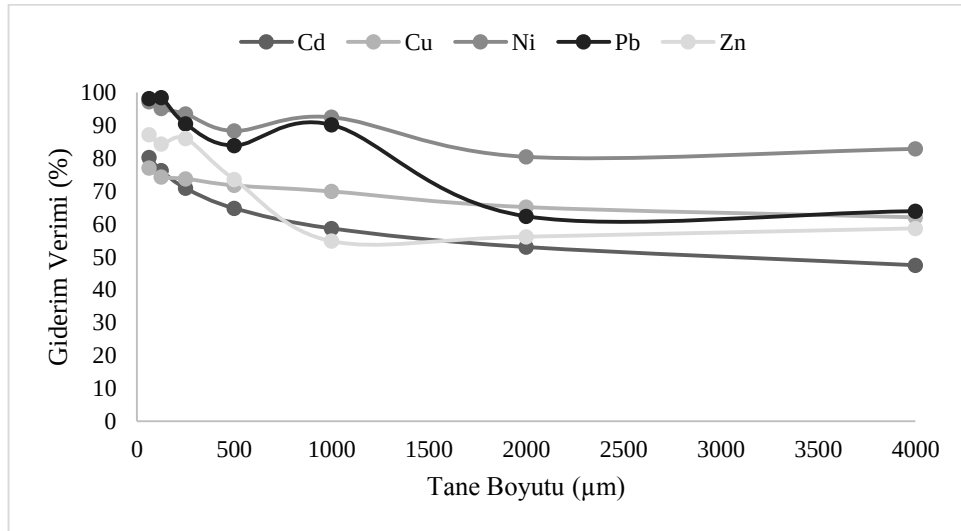
Literatürde daha önceden farklı adsorbanlar ile yapılmış olan çalışmalara ait Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri Çizelge 4.5.'de verilmiştir. Langmuir izoterm için q_{max} değeri literatürde 0.172 ile 328.3 mg/g aralığında olduğu ve Doğantarla tütünün q_{max} değerlerinin literatür aralığında olduğu ve adsorpsiyona uygun olduğu gözlemlenmektedir. Ayrıca R^2 değerleri karşılaştırıldığında literatürde göre uygun olduğu ve bazı materyallerden daha yatkın olduğu görülmektedir. Adsorpsiyona uygunluğu için R_L sabiti hesaplanmış ve Çizelge 4.4'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi bu sabit 0 ile 1 arasında değerler almış olup, bu da Doğantarla tütünün adsorpsiyona elverişli olduğunu ifade eder.

Çizelge 4.5.'e göre Freundlich izotermi için K_F değerleri karşılaştırıldığında literatürde değer aralığının içerisinde. K_F sabitinin büyük değerleri, iyi bir adsorpsiyon için tercih

sebebidir. n parametresi adsorban yüzeyindeki aktif yerleri, bu doğal adsorbanların düşük enerjili heterojenliği ile açıklar. Bu değer aynı zamanda adsorpsiyon yoğunluğudur ve değer 1 ile 10 arasında oluşu iyi bir adsorpsiyona işarettir. Eğer n değeri 1'den az ise, adsorpsiyon kimyasaldır. Tam tersi durumda fizikseldir denebilir. n değerlerinin 1 ve 10 değerleri arasında olmaları kirleticinin adsorpsiyonlarının istemli ve fiziksel bir süreç olduğunun kanıtıdır (Kayacan, 2007). Doğantarla tüfü için elde edilen n değerleri 1'den büyüktür.

4.5. Tane Boyutunun Adsorpsiyona Etkisi

Bu çalışmada, Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarının Doğantarla tüfü üzerindeki adsorpsiyonuna, adsorbentin tane boyutunun etkisi incelenmiştir. Deneysel bulgular Şekil 4.63'te gösterilmiştir.



Şekil 4.63. Tane boyutu değişimine göre metal iyonlarının Doğantarla tüfü üzerinde adsorpsiyon giderim verimliliği değişimi (5 mesh:4 mm, 10 mesh:2 mm, 18 mesh:1 mm, 35 mesh:50 µm, 60 mesh:250 µm, 120 mesh:152µm, 230 mesh:63 µm)

Şekil 4.63'te görüldüğü gibi, genel olarak 63 µm'den daha büyük boyuttaki taneciklerde adsorpsiyon daha az olmaktadır. Tane boyutu arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır çünkü tane boyutu artarken birim çap artar ama toplam yüzey alanı azalır. Yüzey alanı azaldıkça adsorpsiyon siteleri azalacağı için adsorpsiyon kapasitesi de azalır. Tane boyutu küçülmesi ise adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif yüzey alanının artmasını sağlar. Ayrıca Doğantarla tüfü yüzeyindeki adsorpsiyon sonucunda dış yüzeyden tüfün gözeneklerine doğru difüzyon meydana gelir. Büyük çaplı tanelerde difüzyon direnci daha fazladır. Difüzyonal yolun uzun olması adsorpsiyonu azaltır. Bu yüzden büyük boyutlu tanelerin adsorpsiyon kapasitesi düşük olmaktadır.

Elde edilen sonuçlara dayanarak bundan sonraki çalışmalarda Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonları için $<63 \mu\text{m}$ tane boyutundaki Doğantarla tüfü kullanılmıştır.

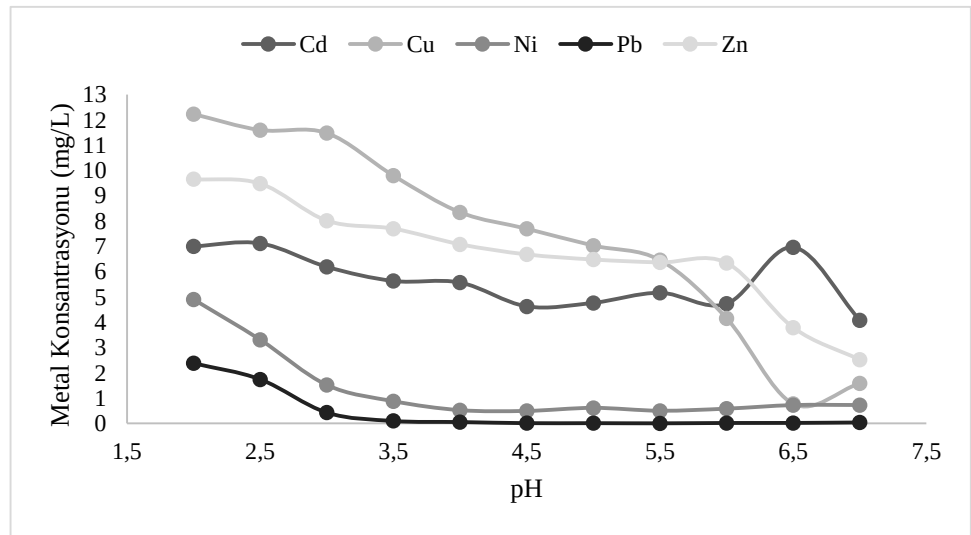
Tane boyutunun adsorsiyona etkisini belirlemek için hazırlanan sentetik suyun başlangıç konsantrasyonu, pH'ı ile deneyin yapıldığı sıcaklık ve karıştırma hızı Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Tane boyutu deneyleri için hazırlanan numunelerin başlangıç parametreleri

Başlangıç değerleri	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	25	25	25	25	25
Karıştırma hızı (devir/dk)	150	150	150	150	150
Karıştırma süresi (dk)	30	30	45	30	30
C_0 (mg/L)	9,27	6,24	11,54	10,99	12,27
pH	7,63	7,49	7,04	3,15	6,16
Adsoban miktarı (gr)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

4.6. Başlangıç pH'ı Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Metal iyonlarının Doğantarla tüfü üzerindeki adsorpsiyonuna, çözeltinin başlangıç pH'ının etkisi üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen deneysel bulgular Şekil 4.64'te verilmiştir. pH deneylerinde; daha önceki çalışmalar neticesinde elde edilmiş uygun tane boyutu ve adsorban miktarı kullanılmıştır.



Şekil 4.64. Başlangıç pH'ı değişimine göre Doğantarla tüfüyle adsorpsiyon işlemi sırasında metal iyonlarının konsantrasyon değişimi

Adsorsiyona pH değişiminin etkisini belirlemek için hazırlanan sentetik numunelerin başlangıç metal konsantrasyonları, pH, sıcaklık ve karıştırma hızları Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Farklı pH deneyleri için hazırlanan numunelerin başlangıç parametreleri

Başlangıç değerleri	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
Sıcaklık (°C)	25	25	25	25	25
Karıştırma hızı (devir/dk)	150	150	150	150	150
Karıştırma süresi (dk)	30	30	45	30	30
C ₀ (mg/L)	9,80	6,24	11,54	10,99	12,27
pH	7,78	7,49	7,04	3,15	6,16
Tane boyutu (mesh)	60	18	230	230	230
Adsoban miktarı (gr)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Şekil 4.64'te, Doğantarla tufunun nötral pH değerlerinde metal iyonlarını daha iyi adsorpladığı görülmektedir. pH 2 değerinde Doğantarla tufunun adsorplama kapasitesinin minimuma düştüğü gözlenmiştir. Herbir metal iyonunun giderimi için sentetik su numuneleri üzerinde yapılan adsorpsiyon çalışmasında pH ayarlaması yapılmadan maksimum giderim verimliliği elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalara pH ayarlaması yapılmadan devam edilmiştir.

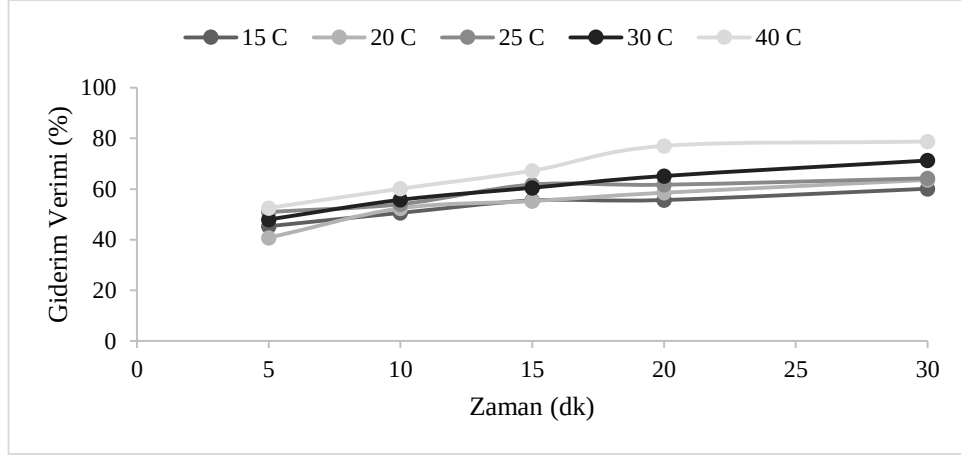
Yukarıdaki grafikten düşük pH'larda adsorpsiyon veriminin düşük olduğu görülmektedir. Düşük başlangıç pH'larında adsorpsiyon veriminin düşük olması, sorpsiyon olayının daha çok iyon değişme mekanizmasıyla ileri geldiği sonucunu ortaya koymaktadır. Asidik pH'da hidrojen ve metal iyonları arasında yarışma söz konusudur ve değişebilir bölgelerdeki adsorpsiyon, metal iyonları bakımından zayıf kalmaktadır. Düşük pH değerlerinde sulu çözeltilerden metal tutma eğilimi azalmaktadır ve böylece düşük pH değerlerinde metal iyonu ve kompleks arasındaki elektrostatik itme kuvveti metalin tutunmasını engellemektedir.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar İ. Şengil vd. yaptığı çalışmayla karşılaştırıldığında incelenen tüm metal iyonları için maksimum adsorpsiyon pH değerleri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

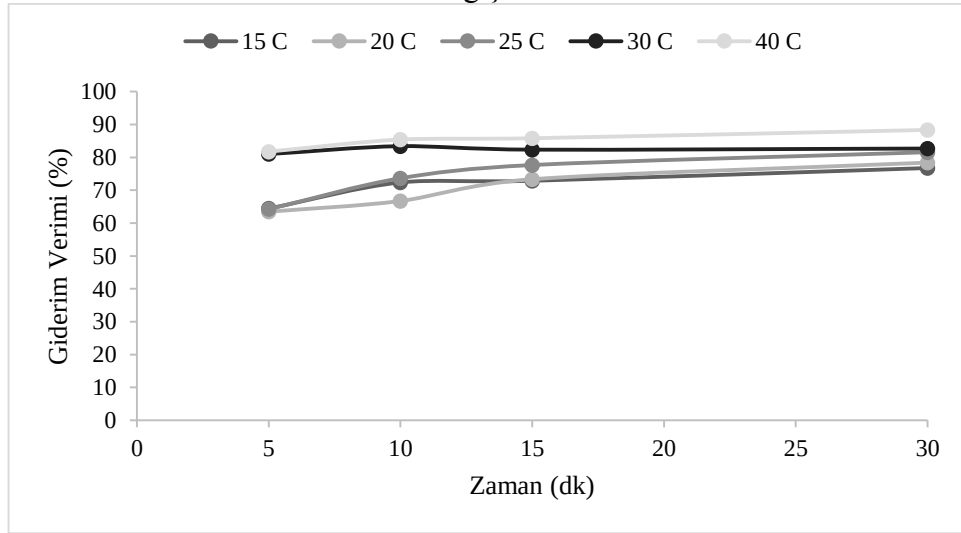
Düşük başlangıç pH'larında adsorpsiyon veriminin düşük olması, sorpsiyon olayının daha çok iyon değişme mekanizmasıyla ileri geldiği sonucunu ortaya koymaktadır. Asidik pH'da hidrojen ve metal iyonları arasında yarışma söz konusudur ve değişebilir bölgelerdeki adsorpsiyon, metal iyonları bakımından zayıf kalmaktadır. Düşük pH değerlerinde sulu çözeltilerden metal tutma eğilimi azalmaktadır ve böylece düşük pH değerlerinde metal iyonu ve kompleks arasındaki elektrostatik itme kuvveti metalin tutunmasını engellemektedir.

4.7. Termodinamik Çalışmaları

Bu çalışmada, Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarının Doğantarla tüfö üzerindeki adsorpsiyonuna, sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Deneysel bulgular Şekil 4.65-4.69’da gösterilmiştir.



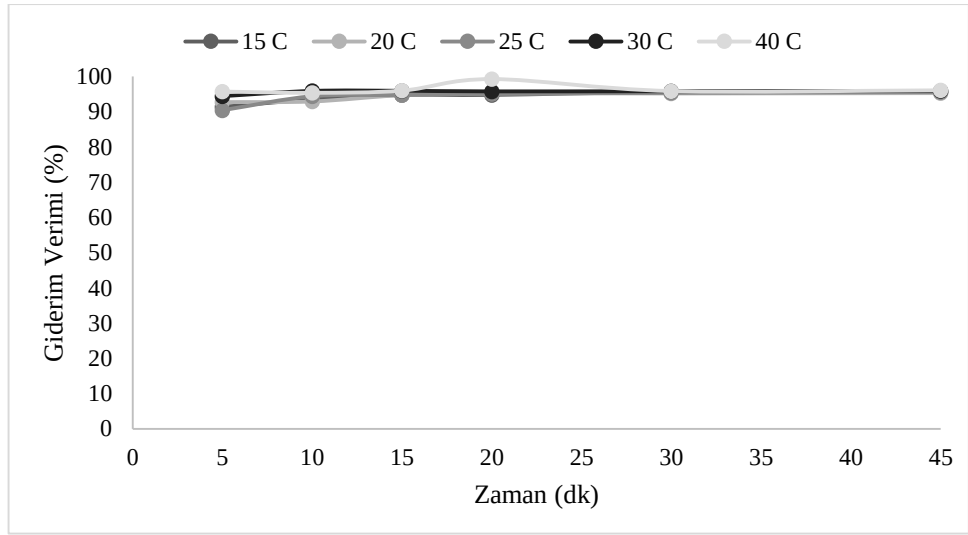
Şekil 4.65. Sıcaklık değişimine göre Doğantarla tüföünün Cd^{2+} iyonu adsorpsiyonu değişimi



Şekil 4.66. Sıcaklık değişimine göre Doğantarla tüföünün Cu^{2+} iyonu adsorpsiyonu değişimi

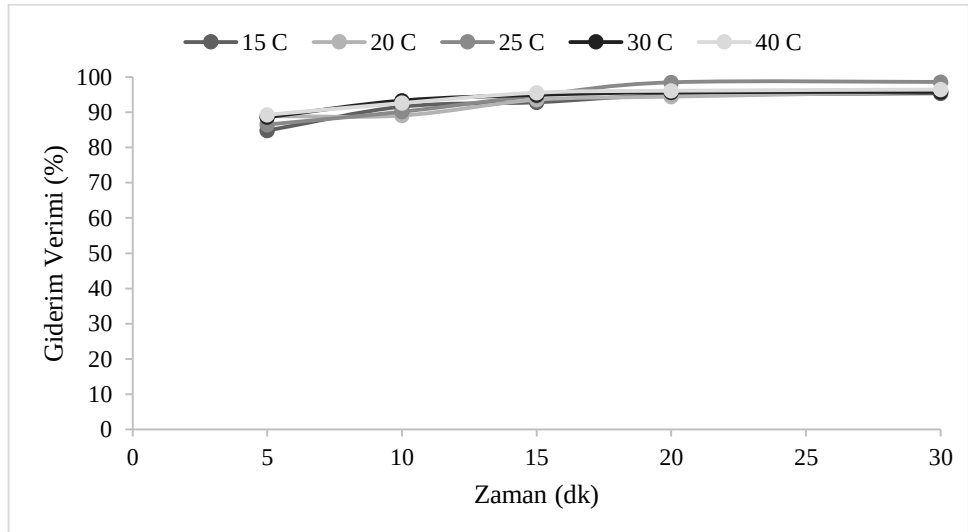
Şekil 4.65’te sıcaklık arttıkça Doğantarla tüföünün Cd^{2+} iyonunu adsorplama kapasitesinin de arttığı görülmüştür. Bu durum; Cd^{2+} iyonunun Doğantarla tüföü üzerinde adsorpsiyon olayının endotermik olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.66’da sıcaklık arttıkça Doğantarla tüföünün Cu^{2+} iyonunu adsorplama kapasitesinin de arttığı görülmüştür. Bu durum; Cu^{2+} iyonunun Doğantarla tüföü üzerinde adsorpsiyonu olayının endotermik olduğunu göstermektedir.



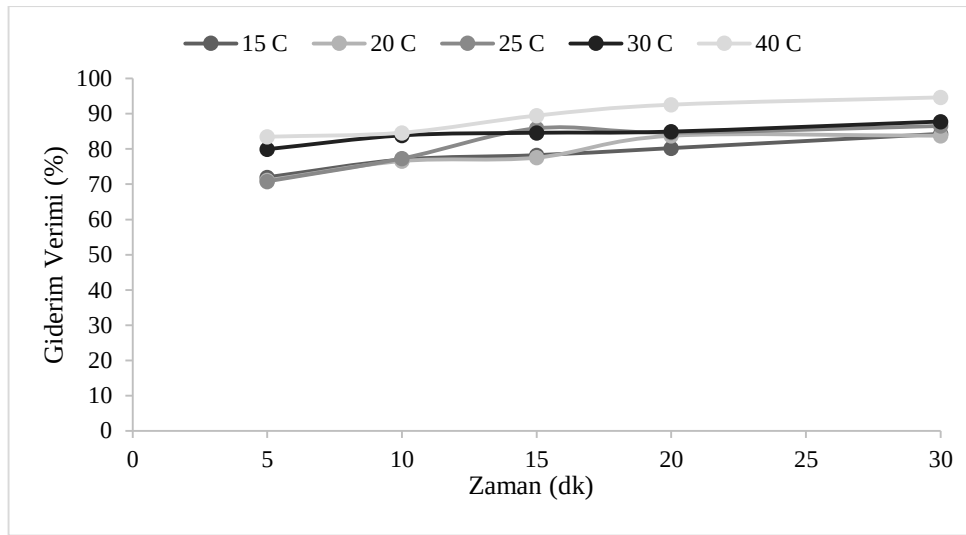
Şekil 4.67. Sıcaklık değişimine göre Doğantarla tufunün Ni^{2+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi

Şekil 4.67’de sıcaklık arttıkça Doğantarla tufunün Ni^{2+} iyonunu adsorplama kapasitesinin de arttığı görülmüştür. Bu durum; Ni^{2+} iyonunun Doğantarla tufu üzerinde adsorpsiyonu olayının endotermik olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.68. Sıcaklık değişimine göre Doğantarla tufunün Pb^{2+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi

Şekil 4.68’de sıcaklık arttıkça Doğantarla tufunün Pb^{2+} iyonunu adsorplama kapasitesinin de arttığı görülmüştür. Bu durum; Pb^{2+} iyonunun Doğantarla tufu üzerinde adsorpsiyonu olayının endotermik olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.69. Sıcaklık değişimine göre Doğantarla tufünün Zn²⁺ iyonu adsorpsiyonunun değişimi

Şekil 4.69’da sıcaklık arttıkça Doğantarla tufünün Zn²⁺ iyonunu adsorplama kapasitesinin de arttığı görülmüştür. Bu durum; Zn²⁺ iyonunun Doğantarla tufü üzerinde adsorpsiyonu olayının endotermik olduğunu göstermektedir.

Termodinamik çalışmalar için hazırlanan sentetik numunelerin başlangıç metal konsantrasyonları, pH, sıcaklık ve karıştırma hızları Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Termodinamik çalışmalar için hazırlanan numunelerinin başlangıç parametreleri

Başlangıç değerleri	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
Sıcaklık (°C)	25	25	25	25	25
Karıştırma hızı (devir/dk)	150	150	150	150	150
Karıştırma süresi (dk)	30	30	45	30	30
C ₀ (mg/L)	9,13	6,96	9,86	10,44	12,66
pH	7,68	7,34	5,99	3,04	7,35
Tane boyutu (mesh)	60	18	230	230	230
Adsoban miktarı (gr)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

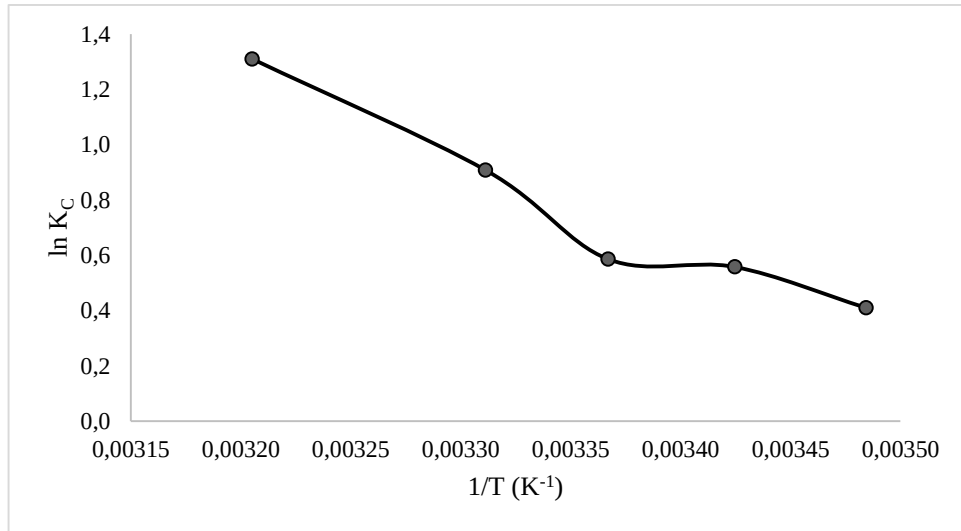
Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının Doğantarla tufü üzerinde adsorpsiyonu endotermik bir olaydır. Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu iyon değişimi veya kompleks oluşumu şeklinde meydana gelmektedir.

Temas süresi, tanecik boyutu, adsorban miktarı, pH ve sıcaklığın metal iyonu adsorpsiyonuna etkisinin incelendiği deneylerden bulunan ve adsorpsiyon kapasitesinin maksimum olduğu şartlar Çizelge 4.9’da özet olarak verilmiştir.

Çizelge 4.9. Temas süresi, tane boyutu, adsorban miktarı, pH ve sıcaklık deneyleri sonucunda seçilen değerler

Metal	Temas Süresi (dk)	Tane boyutu (μm)	Adsorban Miktarı (gr)	pH	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
Cd	30	< 63	0,5	7,685	25
Cu	30	< 63	0,5	7,341	25
Ni	45	< 63	0,5	5,996	25
Pb	30	< 63	0,5	3,038	25
Zn	30	< 63	0,5	7,350	25

2.15-2.17 numaralı eşitlikler kullanılarak termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. Termodinamik parametreleri hesaplamak için 287-312 K arasında adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının Doğantarla tufü üzerindeki adsorpsiyonunda; termodinamik denge sabiti, Gibb's serbest enerjisi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi parametreler hesaplanmış ve aşağıdaki Şekil 4.70-4.74'te ve Çizelge 4.10-4.20'de gösterilmiştir.



Şekil 4.70. Doğantarla tufü üzerinde Cd^{2+} iyonu adsorpsiyonunda $\ln K_c$ ye karşılık $1/T$ değerleri

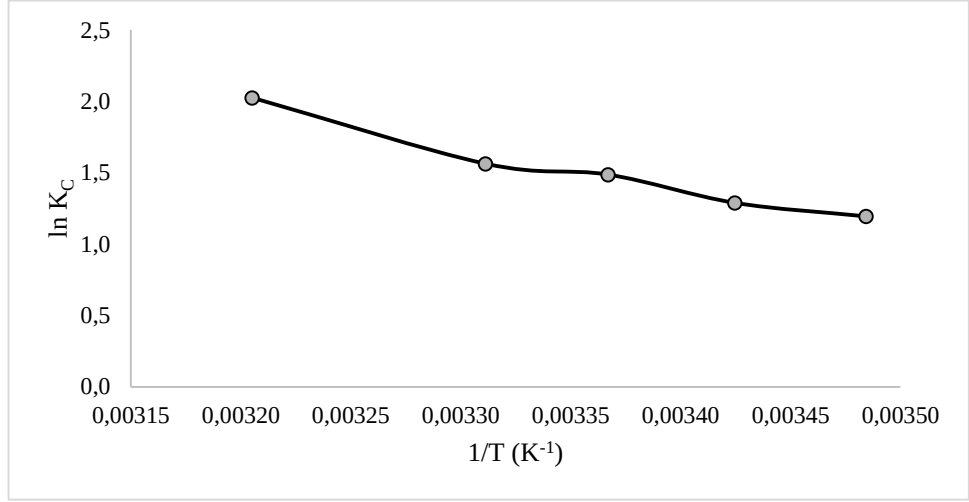
Çizelge 4.10. Cd^{2+} iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

Doğantarla Tuf- Cd^{2+} iyonu denge sabiti	Sıcaklık, T (K)	287	292	297	302	312	R^2
	K_c	1,51	1,75	1,80	2,48	3,71	0,922

Çizelge 4.11. Cd^{2+} iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

Cd^{2+} iyonunun Entalpi, Entropi ve Serbest Enerji Değişimleri	ΔG° (kJ/mol)					ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
	287	292	297	302	312		
Doğantarla Tuf	-0,98	-1,36	-1,45	-2,28	-3,40	27,14	97,44

Bu sonuçlara göre Cd^{2+} iyonunun, Doğantarla tufu üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik olduğu söylenebilir.



Şekil 4.71. Doğantarla tufu üzerinde Cu^{2+} iyonu adsorpsiyonunda $\ln K_C$ ye karşılık $1/T$ değerleri

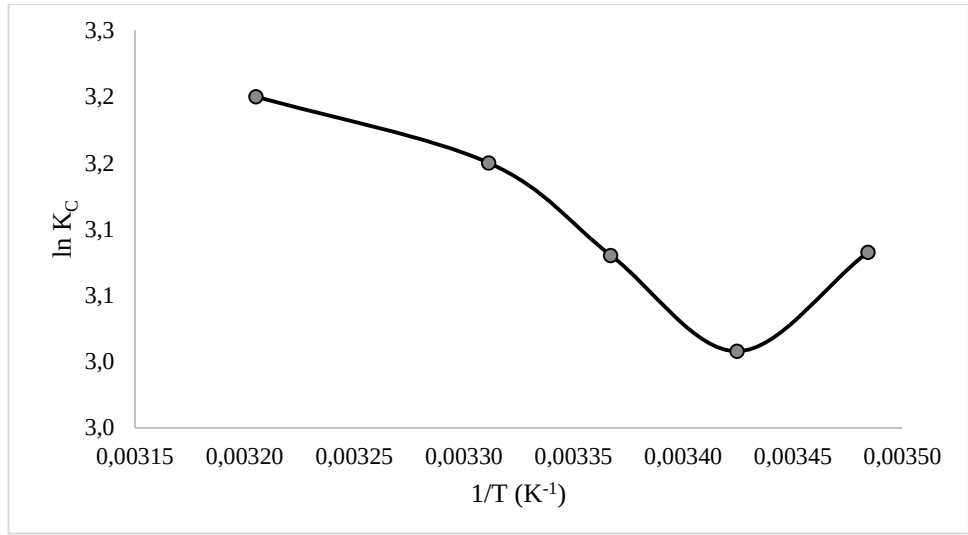
Çizelge 4.12. Cu^{2+} iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

Doğantarla Tuf- Cu^{2+} iyonu denge sabiti	Sıcaklık, T (K)	287	292	297	302	312	R^2
	K_C	3,30	3,63	4,43	4,78	7,58	0,927

Çizelge 4.13. Cu^{2+} iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

Cu ²⁺ iyonunun Entalpi, Entropi ve Serbest Enerji Değişimleri	ΔG° (kJ/mol)					ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
	287	292	297	302	312		
Doğantarla Tuf	-2,85	-3,13	-3,67	-3,93	-5,26	27,14	97,44

Bu sonuçlara göre Cu^{2+} iyonunun, Doğantarla tufu üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik olduğu söylenebilir.



Şekil 4.72. Doğantarla tüfü üzerinde Ni^{2+} iyonu adsorpsiyonunda $\ln K_C$ ye karşılık $1/T$ değerleri

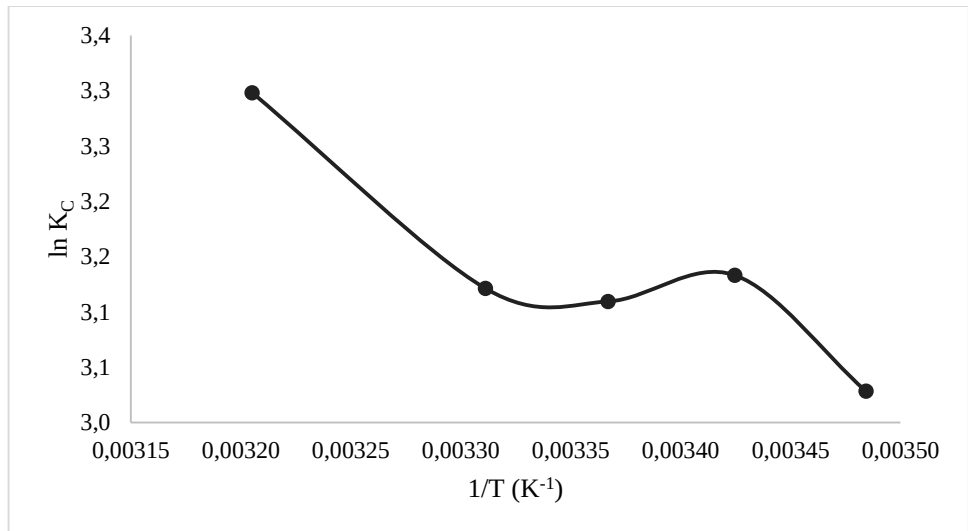
Çizelge 4.14. Ni^{2+} iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

Doğantarla Tüf- Ni^{2+} iyonu denge sabiti	Sıcaklık, T (K)	287	292	297	302	312	R^2
	K_C	3,08	3,01	3,08	3,15	3,20	0,719

Çizelge 4.15. Ni^{2+} iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

Ni^{2+} iyonunun Entalpi, Entropi ve Serbest Enerji Değişimleri	ΔG° (kJ/mol)					ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
	287	292	297	302	312		
Doğantarla Tüf	-7,36	-7,30	-7,61	-7,91	-8,30	4,73	41,68

Bu sonuçlara göre Ni^{2+} iyonunun, Doğantarla tüfü üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik olduğu söylenebilir.



Şekil 4.73. Doğantarla tüfü üzerinde Pb^{2+} iyonu adsorpsiyonunda $\ln K_C$ ye karşılık $1/T$ değerleri

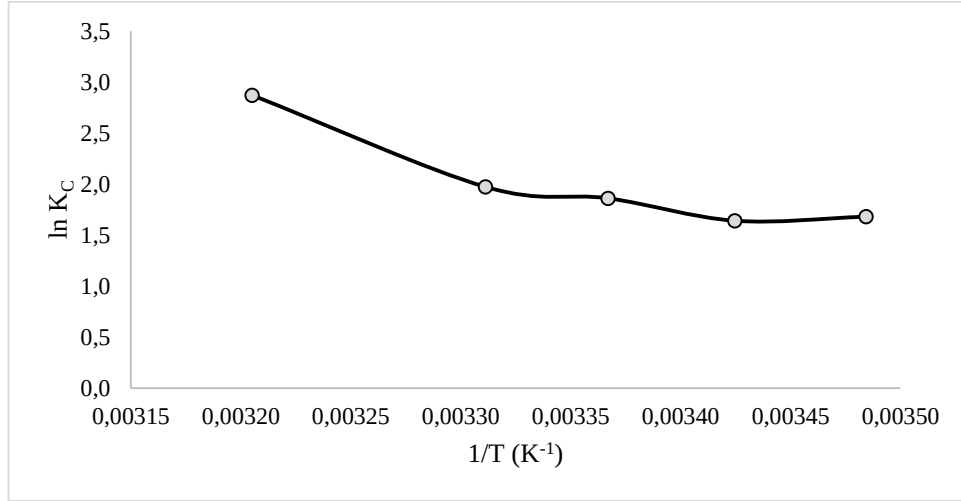
Çizelge 4.16. Pb^{2+} iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

Doğantarla Tüf- Pb^{2+} iyonu denge sabiti	Sıcaklık, T (K)	287	292	297	302	312	R^2
	K_C	3,03	3,13	3,11	3,12	3,30	0,819

Çizelge 4.17. Pb^{2+} iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

Pb^{2+} iyonunun Entalpi, Entropi ve Serbest Enerji Değişimleri	ΔG° (kJ/mol)					ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
Sıcaklık, T (K)	287	292	297	302	312		
Doğantarla Tüf	-7,23	-7,61	-7,68	-7,84	-8,56	6,89	49,24

Bu sonuçlara göre Pb^{2+} iyonunun, Doğantarla tüfü üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik olduğu söylenebilir.



Şekil 4.74. Doğantarla tüfü üzerinde Zn^{2+} iyonu adsorpsiyonunda $\ln K_C$ ye karşılık $1/T$ değerleri

Çizelge 4.18. Zn^{2+} iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

Doğantarla Tüf- Zn^{2+} iyonu denge sabiti	Sıcaklık, T (K)	287	292	297	302	312	R^2
	K_C	1,68	1,64	1,86	1,97	2,87	0,787

Çizelge 4.19. Zn^{2+} iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

Zn^{2+} iyonunun Entalpi, Entropi ve Serbest Enerji Değişimleri	ΔG° (kJ/mol)					ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
Sıcaklık, T (K)	287	292	297	302	312		
Doğantarla Tüf	-4,01	-3,98	-4,60	-4,96	-7,45	35,69	136,53

Bu sonuçlara göre Zn^{2+} iyonunun, Doğantarla tüfü üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik olduğu söylenebilir.

Kimyasal termodinamikte Gibb's serbest enerji değişimi, olayın olabilirliğinin bir ölçüsüdür. ΔG° değeri negatifse reaksiyon, doğal olarak gerçekleşmektedir. Negatif değerin büyük olması, reaksiyonun gerçekleşme eğiliminin de büyük olduğunu göstermektedir. ΔG° değeri -20 kJ/mol sınırına kadar bir değer alıyorsa, sorpsiyon siteleri ile metal iyonu arasında elektrostatik bir etkileşim var demektir ve fiziksel adsorpsiyondur. ΔG° değeri -40 kJ/mol'den daha büyük negatif değer alıyorsa koordine bağ teşekkül ediyor demektir ve kimyasal adsorpsiyondur.

Adsorpsiyonları incelenen iyonların, termodinamik fraksiyon değerleri Çizelge 4.20'de toplu olarak verilmiştir. İncelenen iyonların tamamı için ΔG° değerleri negatif olduğundan bu iyonların Doğantarla tüfü üzerindeki adsorpsiyonunun spontane olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.20. Adsorpsiyonları incelenen iyonların 292 K'de termodinamik parametre değerleri

İyon	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
Cd^{2+}	-0,98	27,14	97,44
Cu^{2+}	-2,85	27,14	97,44
Ni^{2+}	-7,36	4,73	41,68
Pb^{2+}	-7,23	6,89	49,24
Zn^{2+}	-4,01	35,69	136,53

Çizelge 4.20'deki ΔG° değerleri -20kJ/mol'den küçüktür. Buna göre metal iyonlarının Doğantarla tüfü üzerindeki adsorpsiyonu, elektrostatik çekimle meydana gelmektedir ve olay fiziksel bir adsorpsiyondur.

Çizelge 4.19'da verilen ΔG° değerleri büyükten küçüğe doğru sıralanırsa, metallerin adsorpsiyon eğilimi sırası elde edilmiş olur.



Adsorpsiyonu incelenen metal iyonlarının ΔG° değerleri sıcaklık arttıkça daha büyük bir negatif değer almaktadır. Bu durum Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonu adsorpsiyonunun endotermik olması ile ilgilidir. Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının adsorpsiyon eğilimleri sıcaklık arttıkça artmaktadır.

Endotermik adsorpsiyon adsroban ile adsorbat arasında zayıf bir bağlanmaya işaret eder. Genellikle difüzyonun etkili olduğu adsorpsiyon prosesleri endotermik karakterlidir. Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının adsorpsiyonlarının yüksek sıcaklıklarda

artmasının nedeni iyonların yüksek sıcaklıkta daha çok difüzenmesi veya yeni aktif sitelerin meydana gelmesi ile ilgilidir. Adsorpsiyonun endotermik olmasının bir diğer nedeni de, iyon değiştirme mekanizması ile meydana gelen adsorpsiyon sırasında hidrojen iyonlarının açığa çıkışı ile ilgilidir. Bu iyonların adsorpsiyonu entropi (ΔS°) artışı ile birlikte gerçekleşmektedir. Entalpi (ΔH°) değeri, 84 kJ/mol değerinden daha küçük değerler aldığı fiziksel adsorpsiyon, 84-420 kJ/mol aralığında değer aldığı ise kemisorpsiyon söz konusu olmaktadır. Çizelge 4.20’de görüldüğü gibi, bu iyonların adsorpsiyon entalpilerinin 84 kJ/mol değerinden küçük olduğu ve bu nedenle adsorpsiyonun, fiziksel adsorpsiyon şeklinde olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan bu iyonların adsorpsiyon entropileri pozitifdir, ΔS° ’in pozitif değerleri adsorpsiyon sırasında sıvı-katı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. İyonların adsorpsiyonu sonucunda, iyonlara koordine olmuş düzenli su moleküllerinin sayısı azalır ve su moleküllerinin serbestlik derecesi artar. Ayrıca, iyon-adsorban çevresinde serbest su moleküllerini yeniden yönlenmesi ve yapılanması sırasında mevcut su yapısı yeni ve daha düzensiz hale geçer. Adsorpsiyon sırasında oluşan yeni düzensiz su yapısı entropinin artışına yol açmaktadır. Entropinin artışının diğer bir nedeni de adsorbe olan iyon mol sayısı başına 2 mol hidrojen iyonun açığa çıkması ile ilgilidir.

Çizelge 4.21. Farklı adsorbanlara ait termodinamik sabitler (Kayacan,2007)

Referans	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
Iqbal and Ashiq 2006	-44,30	-47,66	-0,0107
Bulut ve Aydın 2005	-24,11	33,41	185
Han et al. 2006	-4,62	7,77	-0,04
Wu 2006	-29,29	31,55	0,217
Aravindhana et al. 2006	5,45	29,47	0,112
Hameed et al. 2007	-0,90	26,64	0,078
Önal vd. 2006	-10,93	60,16	0,238

Çizelge 4.21.’de literatürde yer alan termodinamik çalışmalarda elde edilen sabitler yer almaktadır. Çalışmaların ΔG° değerlerinin genel olarak negatif olduğu ve adsorpsiyon doğal olarak gerçekleştiği görülmektedir. Doğantarla tüfü ile yapılan çalışmalarda da ΔG° değerlerinin negatif olarak bulunmuştur. Entalpi (ΔH°) değeri, 84 kJ/mol değerinden daha küçük değerler aldığı fiziksel adsorpsiyon, 84-420 kJ/mol aralığında değer aldığı ise kemisorpsiyon söz konusu olmaktadır. Çizelge 4.21’de yer alan ΔH° incelendiğinde değerlerin 84 kJ/mol’den daha küçük olduğu ve adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiği görülmektedir. Doğantarla tüfü ile yapılan çalışmalarda ΔH° değerinin -

47,66 ile 60,16 kJ/mol aralında olduğu ve adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiği bulunmuştur.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmanın amacı, doğal materyalleri adsorban olarak kullanılabilmek ve mevcut adsorbanlara nazaran daha etkili ve daha kolay bulunabilen bir alternatif geliştirmektir. Bu çalışmada, ağır metal içeren sucul ortamlardan Aksaray-Doğantarla bölgesinden toplanan tuf ile ağır metal adsorpsiyonu 5 farklı metal (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+}) için incelenmiştir. Doğal materyal olarak doğada kolay bulunabilen ya da piyasada ucuza alınabilen kayalar seçildi. Doğal materyallerin ağır metal iyonlarına karşı yüksek afinitesi vardır ancak doğal materyalleri adsorban olarak kullanabilmek için saflaştırma ve susuzlaştırma işlemi gerekmektedir.

Doğantarla tufu ile yapılan kesikli adsorpsiyon deneylerinde kinetik, izoterm ve termodinamik özelliklerinin belirlenmesinin yanında adsorpsiyon işlemine etki eden faktörlerde (tanecik boyutu, adsorban miktarı, temas süresi, pH ve sıcaklık) incelenmiştir. İncelenen her metal iyonu için Langmuir, Freundlich, Tempkin, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich ve Brunauer-Emmett-Teller izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları bulunmuştur. Ayrıca, partikülü difüzyon, sıfıncı, birinci, ikinci, yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri çalışmaları yapılmıştır.

Bu çalışmada, Doğantarla tufu ile Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} ağır metallerinin sucul ortamlarda çok yüksek bir verimle gidereceği görülmüştür. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Zamanla adsorpsiyonun belli bir süre arttığı, sonra bir pik değerine ulaştığı ve pik değerinden sonra adsorpsiyon verim ivmesinin sabit kaldığı görülmüştür. En uygun temas süresi Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonları için 30 dakika ve Ni^{2+} iyonu içinse 45 dakika olarak bulunmuştur.
- Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} için en uygun izoterm modeli Redlich-Peterson belirlenmiştir. Redlich-Peterson izotermi için lineer regresyon sabitleri (R^2) Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonları için sırasıyla 0.9937, 0.9992, 0.9977, 0.9995 ve 0.9975 olarak bulunmuştur.

Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarının hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uyum sağlaması nedeniyle, bu iki izoterm arasında ayırım yapılabilmesini sağlayan Redlich-Peterson izotermiyle adsorpsiyon dengeleri karşılaştırılmıştır. Redlich-Peterson izotermine üç sabitinde belirlenmesi (K_R , a_R ve b) zor olduğu için pratik uygulamalarda Langmuir ve Freundlich izotermi gibi kullanılmaktadır. Burada

β değeri 0 değerine yaklaştıkça yüksek metal iyonu konsantrasyonlarında izoterm Freundlich modeline uyum sağlarken, β değeri 1 değerine yaklaştığında düşük metal iyonu konsantrasyonlarında izoterm Langmuir modeline uyum gösterir. Tüm metal iyonlarının β değerinin 1'den büyük olduğu görülmektedir, bu nedenle izoterm düşük metal iyonu konsantrasyonlarında Langmuir denkleminde uyum göstermektedir.

- Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} için en uygun kinetik modeli yalancı ikinci derece olarak belirlenmiştir. Yalancı ikinci derece kinetik modeli Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonları için sırasıyla R^2 değerleri 0.9928, 0.9999, 0.9997, 1.0 ve 0.9984 ile hız sabiti (k_2) değerleri 0.0028, 0.0661, 0.0503, 0.0498 ve 0.0469 g/mg.dk olarak belirlenmiştir.

Yalancı 2. derece hız kinetiğine göre elde edilen korelasyon katsayıları, bütün metaller için 0,99'dan büyüktür. Diğer kinetik modeller adsorpsiyon kinetiğini tanımlamamaktadır.

- Sıcaklık arttıkça Doğantarla tütünün Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarını adsorplama kapasitesinin de arttığı görülmüştür. Termodinamik çalışmalar neticesinde Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonları için sırasıyla Gibb's serbest enerji değişim (ΔG°) değerleri -0.98, -2.85, -7.36, -7.23 ve -4.01 kJ/mol ve standart entalpi değişim (ΔH°) değerleri ise 27.14, 27.14, 4.73, 6.89 ve 35.69 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔG° ve ΔH° değerlerine göre Doğantarla tüfü üzerindeki adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olarak oluştuğu belirlenmiştir.

- Tane boyutu arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır çünkü tane boyutu artarken birim çap artar ama toplam yüzey alanı azalır. Yüzey alanı azaldıkça adsorpsiyon siteleri azalacağı için adsorpsiyon kapasitesi de azalır. Tane boyutu küçülmesi ise adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif yüzey alanının artmasını sağlar. Ayrıca Doğantarla tüfü yüzeyindeki adsorpsiyon sonucunda dış yüzeyden tüfü gözeneklerine doğru difüzyon meydana gelir. Büyük çaplı tanelerde difüzyon direnci daha fazladır. Difüzyonal yolun uzun olması adsorpsiyonu azaltır. Bu yüzden büyük boyutlu tanelerin adsorpsiyon kapasitesi düşük olmaktadır. En uygun tane boyutu olarak Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonları için <63 μm belirlenmiştir.

- Adsorbent miktarı artarken adsorpsiyon da artmakta ve bir pik değerine ulaşmaktadır. Bu değerden sonra ise Adsorbent miktarının artması adsorpsiyonu etkilememektedir. Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarının adsorpsiyonu için optimum adsorban dozu 10 mg/L gram olarak belirlenmiştir.

- Bu çalışmada incelenen tüm metal iyonları için en uygun pH'ın doğal çözelti pH'ları olduğu belirlenmiştir. (Cd^{2+} için pH: 7,78, Cu^{2+} için pH: 7,39, Ni^{2+} için pH: 6,32, Pb^{2+} için pH: 3,07 ve Zn^{2+} için pH: 7,64)

Yapılan çalışmaların neticesinde elde edilen verilerle göre Doğantarla tütünün adsorpsiyon açısından verimliliği olduğu bulunmuştur. Adsorban olarak ilk defa denenmiş olan bu materyel üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmalarının yapılması uygundur.

Genellikle endüstriyel atıksularda bulunan ağır metalleri mevcut şartlarda en ekonomik ve en verimli şekilde gidermek amacıyla yapılan bu çalışma hem ekonomik hem de çevresel açıdan çok önemlidir. Bu çalışmadan elde edilen verilerin hayata geçirilmesiyle, ülke kaynakları kullanılarak, günümüzün en önemli problemlerinden biri olan ağır metal içeren atıksuların arıtılması hem daha ekonomik olarak hemde daha yüksek verimlilikle gerçekleştirilecektir. Ağır metal alanlarında faaliyet gösteren sektörler ile su ve atıksu arıtımı sektöründe çalışan endüstriyel kuruluşlara, Doğantarla tütünü kullanımı doğrultusunda teşvik ve yönlendirme yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Alkan, E., 2008. Bardakçı Kili Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Uzaklaştırılması ve Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van
- Altaş, L., 2002. Emülsiyon Sıvı Membran Tekniğiyle Sulardan Kurşun Giderimi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun
- Bahadır, T., 2005. Endüstriyel Atıksulardan Biyosorpsiyonla Kurşun Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun
- Baran, E., 2012. Tekli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamibe B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis
- Beker, Ü. vd., 2010. Su ve Proses Teknolojileri için Manyetik Özellikli Mikro ve Nano Boyutlu Sorbentlerin Sentezi ve Uygulamaları, Proje No: 107M62, İstanbul
- Bolatkhani, K., 2009. Kurutulmuş Alg Hücreleri ile Metal Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Erdem M. ve Özverdi A., 2006. Sentetik Demir Sülfür Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Cu(II) Giderimi, Yedinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, ÇD29, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir
- Erci, O., 2008. Ağır Metal İçeren Atıksulardan Doğal Kil Minerali Beydellit ile Kadmiyum ve Kurşun Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknolojileri Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli
- Fu, F. ve Wang, Q., 2010. Removal Of Heavy Metal Ion From Wastewaters: A Review, Guangdong University of Technology, Faculty of Environmental Science and Engineering & Faculty of Applied Mathematics, China
- Hamutoğlu, R. vd, 2012. Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon ve Fitoremediasyon Yöntemleri ve Uygulamaları, Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, Cilt:69, Sayı:4, 235-253
- Kahvecioğlu, Ö., 2004. Kartal, G., Güven, A., Timur, S., İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Metallerin Çevresel Etkileri –I
- Kayacan, S., 2007. Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Mihçioğur, H., 2009. Atıksulardan Cr⁺⁶ İyonunun Sentetik ve Doğal Maddeler Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri
- Savcı, S., 2010. Veteriner ve Beşeri Amaçlı Kullanılan Bazı Farmasötiklerinin Canlı Aktif Çamur Tarafından Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana

- Sel, F., 2013. Kızılçam Kozalağı ve Fıstık Çamı Kozalağı Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Cr^{6+} Metal İyonunun Biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Sıtkı Kaçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla
- Uysal, T., 2012. Su İçerisindeki Ağır Metal İyonlarının Kuluncak (Malatya) Vermikülitleri Üzerine Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya
- Yılmazer, P., 2006. Sulu Ortamlardan Ağır Metallerin Mikroorganizmalar Yoluyla Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- T.C. Resmi Gazete, Su kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, (26786), 13.02.2008
- URL-1, www.peroakdeniz.com/icme-suyu-standardi.html, İçme Suyu Standartları, 21.06.2014

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Emine ERDEM

Doğum Yılı : 1987

Eğitim Bilgileri

Lisans : Aksaray Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü ; 2009

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, Çevre Mühendisliği A.B.D.

İletişim Bilgileri

Adres : Aksaray Üniversitesi Mühendislik Fak. Çevre Müh. Bölümü
68100 Merkez Kampüs / AKSARAY

Telefon : 0 538 714 8925

e-posta : eerdem87@gmail.com